



PRESENÇA E INFLUÊNCIA DOS CONTRAIÕES EM FILMES AUTOMONTADOS

João Manuel Cachado Lourenço

Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Física, especialidade de Engenharia de Superfícies, pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia

Orientadora: Maria de Fátima Guerreiro da Silva Campos Raposo

Co-orientador: Paulo António Martins Ferreira Ribeiro

Monte de Caparica

2008

“CARTA ABERTA A UM PAI-HERÓI”

Vence,
Quem não vacila.
Quem perante as intempéries se mostra firme
E disposto a chegar mais longe.
Vence,
Quem se alimenta de Conhecimento,
E descobre, em cada página de um livro,
Uma razão para sorrir.
Vence,
Quem não se cansa da Procura.
Quem busca incessantemente o que está para lá do Sol,
Ainda que as chuvas torrenciais insistam em assolar os dias.
Vence,
Quem não conjuga as mágoas no presente.
Quem se permite sarar as feridas de forma repentina,
Para que as mesmas não assombrem o tempo futuro.
Vence,
Quem passa ao lado do Tempo.
Quem transforma as rugas de expressão em tesouros coloridos,
Recusando-se a adormecer a criança que em si vive.
Vence,
Quem não se inibe de amar.
Quem dedica à sua companheira cada nota musical,
De um Fado que teima em cantar.
Vence,
Quem não se assusta.
Quem protege as suas crias de forma ímpar
E eleva a sua essência para lá de si mesmo.
Vence,
Quem não tem medo de chorar.
Quem tem a capacidade de assumir os seus sentimentos,
Mesmo que tal se mostre atípico.
Vence,
Quem venera o Ribatejo.
Quem pinta o quadro da sua vida com Lezírias, Touros e Forcados,
Numa miscelânea de tons quentes, capaz de provocar arrepios.

VENCE!
Porque enquanto tu vences, nós aplaudimos, de pé, cada vitória tua.

Ad eternum.

Percebes agora, Pai, porque, para nós, serás sempre um **Vencedor**?

Ana e Inês

DEDICATÓRIA

Aos meus Pais e ao meu irmão. Não estando fisicamente presentes, não deixarão de me acompanhar neste momento. Assim o creio.

Ao meu irmão Vitor, o laço que me liga ao passado.

À minha mulher e às minhas filhas, o meu presente.

Aos meus netos, Diogo e Margarida. Eles são, sem dúvida, o meu futuro.

AGRADECIMENTOS

Este é o momento certo para dirigir a todos aqueles que, de qualquer forma, estiveram a meu lado na concretização deste meu objectivo, o meu muito obrigado.

À Professora Doutora Maria de Fátima Raposo, orientadora científica desta tese. Pela dedicação, estímulo e conhecimentos transmitidos, bem como pela possibilidade que me proporcionou de abertura a novas áreas científicas. Agradeço a confiança em mim depositada, garante inequívoco da conclusão deste trabalho. Pelos ensinamentos, pela amizade, por tudo o que ao longo deste percurso me foi dispensado, a minha eterna gratidão.

Ao Professor Doutor Paulo António Ribeiro, pela sua disponibilidade para a leitura e correcções deste trabalho. O seu profissionalismo científico esteve sempre bem patente, quando solicitado, para colaborar na resolução de qualquer problema apresentado.

À Professora Doutora Ana Maria Botelho do Rego, do Grupo de Espectroscopia da Linha 2 do Centro de Química-Física Molecular do IST, pela sua permanente disponibilidade para a realização das amostras por espectroscopia de fotoelectrões de raio X. Pela ajuda prestada na análise, discussão e interpretação na grande quantidade de espectros obtidos. Sem este trabalho não teria sido possível a realização desta tese. O meu muito obrigado.

Ao amigo Professor Doutor Paulo Limão-Vieira, pela ajuda prestada na discussão de alguns resultados, respeitantes a medidas de ultravioleta do vácuo. Os meios postos à minha disposição foram importantes para a concretização deste trabalho.

Ao amigo Professor Doutor Carlos Alberto Nunes de Carvalho, do CFM do IST, pela *estadia* proporcionada durante a realização de metalizações e medições de condutividade eléctrica. Obrigado amigo Nunes.

Ao Professor Doutor Guilherme Lavareda, do CFM do IST, pela discussão de resultados obtidos, no que se refere à condutividade eléctrica. Um verdadeiro engenheiro, na verdadeira acepção da palavra.

À Doutora Quirina Ferreira, pela sua contribuição, sempre que solicitada, e pela amizade demonstrada ao longo de alguns anos de partilha no mesmo grupo de investigação.

Ao Professor Doutor José Luís Ferreira, colega de gabinete durante alguns anos. Acompanhou o início deste trabalho e deu a sua ajuda nalguns problemas informáticos. Obrigado pela sua amizade e pela companhia nos almoços de terça-feira.

Ao amigo Professor Doutor Pedro Mendonça Santos, pela sua pronta disponibilidade em colaborar.

Ao Professor Doutor Sören Hoffmann, pelas medidas de espectrofotometria de ultravioleta do vácuo.

Ao Professor Doutor Brás Fernandes, pelas medidas de difracção de raios X.

Ao Professor Manuel Maneira, pelas medidas de espectrometria UV-visível.

Ao Professor Doutor João Sotomayor, pelos cálculos de optimização de estruturas pelos métodos semi-empírico e de dinâmica molecular.

À Professora Doutora Madalena Dionísio, pelas medidas de condutividade eléctrica AC.

Ao Dr. Paulo Gomes, pela sua pronta colaboração e amizade demonstrada.

Ao Ricardo Leandro, o homem da informática do Departamento, pela sua ajuda.

Ao Jorge Ribeiro, pela sua prontidão na resolução de problemas informáticos.

Ao pessoal da Secretaria do Departamento de Física, pelo apoio administrativo e logístico que me foi por todos dispensado: D. Fátima Silva, D. Hortense Silva e Sr. Arez da Silva. Para a D. Maria Helena, um agradecimento muito especial.

Ao Departamento de Física da UNL/FCT, pelas facilidades concedidas na elaboração e conclusão desta dissertação.

Finalmente à minha família, pelas horas, dias, semanas e meses de privação de convívio.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a presença e influência dos contraíões em filmes automontados ou camada-sobre-camada (LbL), preparados a partir dos polielectrólitos poli-cloreto de alilamina (PAH), poli-estireno sulfonado (PSS) e poli(o-metoxianilina), tendo em conta o parâmetro de adsorção força iónica e as condições de preparação de filmes - solução de lavagem e secagem. A presença dos contraíões nestes filmes, representada pela sua quantidade relativa, foi determinada através de medidas de espectroscopia de foto-electrões de raios X (XPS) que permitiram também a determinação das percentagens atómicas dos diferentes elementos presentes nos filmes. A análise dos filmes LbL de PAH/PSS, preparados a partir de soluções com várias concentrações de NaCl, mostraram que a quantidade relativa de contraíões é uma função da força iónica das soluções de preparação dos filmes e de lavagem, contribuindo também para as diferentes morfologias observadas nestes filmes. Os contraíões presentes nos filmes podem organizar-se sob a forma de nanocristalitos, facto este que permitiu que a presença de contraíões fosse explicada pelo modelo teórico de condensação de Manning. O processo de secagem dos filmes mostrou levar à formação de nanocristais que se dissolvem quando o filme é novamente imerso na solução de polielectrólito de carga oposta. A presença de moléculas de água ligadas foi observada nos filmes, sugerindo que os grupos iónicos próximos dos contraíões estejam imersos numa rede de moléculas de água. O aumento de contraíões mostrou conduzir a uma diminuição no número de grupos ionizados do PAH, como previsto pela teoria de Muthukumar, sobre a condensação de contraíões em polielectrólitos flexíveis. A análise dos filmes de POMA/PSS mostrou um comportamento semelhante aos de PAH/PSS, embora se tenha verificado que na ausência de sal existem já contraíões na amostra. Verificou-se que filmes preparados com KCl, apresentam sódio, o que indica que o contraíão do PSS não é completamente substituído. Provou-se ainda ser possível nestes filmes controlar a razão de moléculas de água por grupo iónico. Estudos de espectroscopia de impedância nestas amostras mostraram que a presença de contraíões pode aumentar a energia de activação da relaxação dos grupos iónicos bem como aumentar a dimensão fractal dos filmes.

ABSTRACT

This work addresses the presence and influence of counterions in self-assembled or layer-by-layer (LBL) films of polyelectrolytes prepared from the poly(allylamine hydrochloride) (PAH), poly(styrene sulfonate) (PSS) and poly(o-methoxyaniline) (POMA), in terms of the adsorption parameter ionic strength and other film preparation features such as washing solution and drying process. The presence of counterions in these films, represented by its relative amount was determined by means of X-ray photo-electron spectroscopy (XPS), which also allowed the determination of the percentages of different atomic elements present in the films. The analysis of PAH/PSS LBL films, prepared from solutions with various concentrations of sodium chloride, showed that the relative amount of counterions is a function of ionic strength of the solutions used to prepare and wash the films, and also accounts for the different morphologies observed in these films. The counterions in the films can organize itself in the form of nanocrystallites, in a way that can be explained by the Manning condensation theory. The films drying process lead to the formation of nanocrystals which are seen to dissolve when the film is again immersed in the solution of oppositely charged polyelectrolyte. The presence of water molecules in the films has been proved, suggesting that the ionic groups close to the counterions are immersed in a network of water molecules. The increase in counterions has lead to a decrease in the number of ionized groups of PAH, as expected by the theory of Muthukumar, on the counterions condensation in flexible polyelectrolytes. Analysis of POMA/PSS LBL films showed similar behaviour to that of PAH/PSS, although in the absence of salt counterions already exist in the sample. In addition it was found that films prepared with KCl salt, have sodium, which indicates that the PSS counterion is not being completely replaced. It was proved to be possible to control the amount of molecules of water per ionic group present in the films. Studies of impedance spectroscopy carried out in POMA LBL films showed that the presence of counterions can increase the relaxation activation energy of the ionic groups, as well as increase the films fractal dimension.

ACRÓNIMOS

AC	Corrente alternada
ADN	Ácido desoxirribonucleico
AFM	Microscopia de força atómica
ASTRID	<i>Aarhus Storage Ring Denmark</i>
BK7	Vidro óptico utilizado como substrato
BDS	<i>Broadband Dielectric Spectroscopy</i>
CBH	Modelo de condução por salto da barreira de potencial
CC1	Primeiro modelo de condensação de Manning
CC2	Segundo modelo de condensação de Manning
CHA	Analizador de energia do tipo hemisférico
CSA	Ácido canforsulfónico
DBS	Ácido dodecilbenzenosulfónico
DC	Corrente contínua
ESCA	Espectroscopia electrónica para análise química
FAT	Analizador em transmissão constante
FRR	Analizador de taxa de atraso constante
FTIR	Transformada de Fourier
fwhm	Largura a meia altura
LB	Langmuir-Blodgett
LbL	<i>Layer-by-Layer</i> ou camada por camada ou filme automontado
MSA	Ácido metanosulfónico
NMR	Ressonância magnética nuclear
PAA	Poli(ácido acrílico)
PAH	Poli-cloreto de alilamina
Pani	Polianilina
PAZO	Poli[1-[4-(3-carboxi-4-hidroxifenileno)-benzenesulfonamida)1,2-etanodil]sódio sal]
PBV	Poli(dibrometo de butil-viologénio)
PCM	<i>Polarizable continuum model</i>
PDDA	Poli(cloreto de dimetildialiamónio)

PIC	Polímeros condutores
POEA	Poli(o-etoxianilina)
POMA	Poli(o-metoxianilina)
PSS	Poli-estireno sulfonado
PVI	Poli(vinil imidazol)
PVS	Poli(ácido vinilsulfónico)
(PAH/PSS) _n	Filmes automontados de PAH e PSS, onde n é um inteiro que indica o número de bicamadas
(PAH/PVS) _n	Filmes automontados de PAH e PVS, onde n é um inteiro que indica o número de bicamadas
(PBV/PSS) _n	Filmes automontados de PBV e PSS, onde n é um inteiro que indica o número de bicamadas
(POMA/PSS) _n	Filmes automontados de POMA e PSS, onde n é um inteiro que indica o número de bicamadas
(POMA/PVS) _n	Filmes automontados de POMA e PVS, onde n é um inteiro que indica o número de bicamadas
(PSS/PDDA) _n	Filmes automontados de PSS e PDDA, onde n é um inteiro que indica o número de bicamadas
(PVI/PAA) _n	Filmes automontados de PVI e PAA, onde n é um inteiro que indica o número de bicamadas
RS	Radiação sincrotrão
SA	<i>Self Assembly</i> ou automontagem
SFM	Microscopia de força de varrimento
TSA	Ácido p-tolueno sulfónico
UV1	Linha do feixe do acelerador ASTRID
UV-vis.	Espectroscopia de ultravioleta - visível
VUV	Espectroscopia de Ultravioleta do vácuo
XPS	Espectroscopia de foto-electrões de raios X

SIMBOLOGIA

α_{PAH}	Grau de ionização do polielectrólito PAH
α_{PSS}	Grau de ionização do polielectrólito PSS
β	Densidade de cargas distribuídas
δ	Diferença entre as constantes dieléctricas
ϵ_0	Permitividade eléctrica do vácuo
ϵ_r	Permitividade eléctrica relativa
ϵ_s	Permitividade eléctrica relativa do solvente
ϵ_l	Constante dieléctrica local
ϵ	Permitividade eléctrica complexa
ϵ'	Componente real da permitividade eléctrica
ϵ''	Componente imaginária da permitividade eléctrica
$\epsilon''_{\text{relaxação}}$	Componente imaginária da permitividade eléctrica devida aos processos de relaxação
$\epsilon_0\epsilon_r$	Permitividade eléctrica do meio
Φ_i	Potencial de Coulomb do ião i
γ	Parâmetro dependente da distribuição de sítios no espaço
γ_a	Coefficiente de actividade médio
γ_{LV}	Tensão superficial na interface líquido/vapor
γ_{SL}	Tensão superficial na interface sólido/líquido
γ_{SV}	Tensão superficial na interface sólido/vapor
κ	Comprimento inverso de Debye
λ	Comprimento de onda
μ	Potencial químico de um ião
μ_-	Potencial químico de um anião
μ_+	Potencial químico de um catião
π	Orbital molecular π
π^*	Orbital molecular π^*
θ	Ângulo de difracção

θ_c	Ângulo de contacto
ρ	Densidade da solução
ρ_i	Densidade de carga do meio iónico
ρ_m	Densidade de monómeros na solução
σ	Condutividade eléctrica
σ^*	Condutividade complexa
σ_d	Condutividade eléctrica no escuro
σ_e	Secção eficaz absoluta de foto-absorção das espécies moleculares
σ_o	Componente real da condutividade
τ_o	Tempo de relaxação
ν	Frequência de radiação
ω	Frequência
ω_a	Frequência angular
ω_c	Frequência a partir da qual a componente real começa a ser dependente da temperatura
ξ	Parâmetro da densidade de carga
ΔE	Energia de activação
a	Actividade da solução
$A_{el.}$	Área dos eléctrodos depositados
$Al\ K\alpha$	Radiação X principal emitida pelo ânodo de alumínio
c_j	Concentração de iões a uma distância r
c_j^0	Concentração de iões no volume
c_s	Concentração do sal acrescentado à solução
$Cu\ K\alpha$	Radiação X principal emitida pelo ânodo de cobre
d	Comprimento do dipólo
$d_{el.}$	Espessura dos eléctrodos depositados
D	Espessura do filme
$D_{fract.}$	Dimensão fractal
e	Carga do electrão
E	Energia do ião

E_b	Energia de ligação
eV	Electrão-volt
F	Constante de Faraday
f	Grau de ionização do polielectrólito
F, F_1, F_2, F_3, F_4 e F_5	Energia livre de Helmholtz do sistema
F^{ex}	Energia livre de Helmholtz
G	Energia de Gibbs
G_i^{id}	Energia de Gibbs ideal da solução
h	Constante de Planck
$h\nu$	Energia de um fotão
Hz	Hertz (unidade de frequência)
I	Força iónica
I	Intensidade de corrente medida
I_t	Intensidade de radiação transmitida
I_0	Intensidade de radiação através da célula evacuada
I_d	Intensidade de corrente medida no escuro
J	Densidade de corrente
k_B	Constante de Boltzmann
L	Perímetro da cadeia do polielectrólito
$\tilde{\ell}_1$	Razão entre o factor de expansão efectivo e o comprimento da cadeia
ℓ	Comprimento da cadeia
ℓ_1	Factor de expansão efectivo
ℓ_B	Comprimento de Bjerrum
L_c	Comprimento do contacto metálico
ℓ_c	Espaçamento entre dois contactos metálicos
ℓ_m	Distância entre monómeros
M	Molécula neutra
M^+	Molécula ionizada
n_c	Número de colunas de imagem de AFM
N_{ca}	Número de contraíões adsorvidos
Mg $K\alpha$	Radiação X principal emitida pelo ânodo de magnésio

m_i	Molalidade do ião
M_w	Peso molecular médio
N	Número de monómeros
n_-	Contraíões negativos
n	Expoente constante da lei de dinâmica universal ($\sigma \propto \omega^n$)
n_+	Contraíões positivos
N_a	Constante de Avogadro
N_c	Número de contagens do elemento
n_i	Ordem de reflexão
n_L	Número de linhas de imagem de AFM
n_p	Densidade molecular da amostra
P	Número total de grupos carregados
Pa	Pascal (unidade de pressão)
q_i	Número de cargas do ião
Q	Carga eléctrica total
R	Constante dos gases perfeitos
r	distância de um ião isolado
r_D	Comprimento de Debye
R_g	Raio de giração
R_{RMS}	Rugosidade média quadrática
T	Temperatura absoluta
$tg \delta$	Tangente de perdas
T_o	Temperatura dependente da estrutura electrónica
V	Diferença de potencial aplicada
V_s	Tensão sinusoidal aplicada
V_o	Amplitude da tensão sinusoidal aplicada
$Vol. e \Omega$	Volume da solução
w	Parâmetro de força
W_M	Energia de ligação do polarão
x	Comprimento do percurso de absorção
$z_i=q_i e$	Carga do ião isolado
Z^*	Impedância complexa

z_+	Carga eléctrica do catião
z_-	Carga eléctrica do anião
z'	Componente real da impedância
z''	Componente imaginária da impedância
z_p	Valência dos grupos de cargas

ÍNDICE GERAL

DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
ACRÓNIMOS	ix
SIMBOLOGIA.....	xi
ÍNDICE GERAL	xvi
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxvi
INTRODUÇÃO	1
Capítulo 1 ADSORÇÃO DE POLIELECTRÓLITOS	7
1.1 Nota introdutória	7
1.2 Filmes organizados em camada-sobre-camada	7
1.3 Adsorção de uma camada de polielectrólito	10
1.4 Contraíões em polielectrólitos	13
1.5 Teoria da condensação de contraíões	15
Capítulo 2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS	27
2.1 Nota introdutória	27
2.2 Materiais	27
2.2.1. Polielectrólitos catiónicos	28
2.2.2. A poli(o-metoxianilina).....	28
2.2.2.1 O poli(cloreto de alilamina)	32
2.2.3. Polielectrólitos aniónicos.....	33
2.2.3.1 O poli(ácido vinilsulfónico)	33
2.2.3.2 O poli(estireno sulfonado).....	34
2.2.4. Substratos.....	36
2.3 Preparação de filmes automontados	37
2.3.1. Metodologia.....	38
2.3.2. Preparação dos filmes.....	39
2.3.2.1 Filmes de polielectrólitos comuns	40
2.3.2.2 Filmes de poli(o-metoxianilina)	41
2.4 Técnicas de caracterização dos filmes automontados.....	41
2.4.1. Espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS).....	42
2.4.2. Difraccção de raios X.....	44
2.4.3. Ultravioleta do vácuo.....	45
2.4.4. Espectrometria de absorção na região do visível.....	48
2.4.5. Espectrofotometria de infravermelho.....	49

2.4.6. Perfilometria.....	49
2.4.7. Condutividade eléctrica.....	49
2.4.7.1 Preparação de eléctrodos.....	49
2.4.7.2 Condutividade eléctrica DC	51
2.4.7.3 Condutividade eléctrica AC	52
2.4.8. Microscopia de força atómica (AFM).....	53
2.4.9. Medição de ângulos de contacto.....	56
Capítulo 3 CONTRAIÕES EM FILMES CAMADA-SOBRE-CAMADA DE PAH/PSS	58
3.1 Nota introdutória	58
3.2 Filmes camada-sobre-camada de PAH/PSS	58
3.3 Determinação da composição de filmes camada-sobre-camada por XPS	62
3.4 Grau de ionização.....	65
3.5 Efeito da força iónica na percentagem de contraíões	69
3.6 Difracção de raios X.....	74
3.7 Caracterização de filmes automontados por microscopia de força atómica	76
3.8 Localização dos contraíões.....	79
3.9 Quantidade de contraíões.....	83
3.10 Discussão	84
3.11 Conclusões	86
Capítulo 4 EFEITO DA SECAGEM NA QUANTIDADE DE CONTRAIÕES.....	87
4.1 Nota introdutória	87
4.2 Dependência dos contraíões em função da concentração de sal.....	87
4.3 Presença de moléculas de água nos filmes camada-sobre-camada	91
4.4 Quantidade adsorvida de polielectrólito	94
4.5 Influência da secagem na concentração de carga do PAH	99
4.6 Dependência da carga com a concentração de contraíões	101
4.7 Conclusões	104
Capítulo 5 CONTRAIÕES EM FILMES AUTOMONTADOS DE POMA	106
5.1 Nota introdutória	106
5.2 Filmes automontados de POMA	106
5.3 Composição elementar de filmes de POMA/PSS preparados com NaCl	109
5.3.1. Caracterização por XPS de filmes de POMA/PSS.....	109
5.3.2. Análise da composição de filmes de POMA/PSS.....	111
5.3.2.1 Quantidade relativa de polielectrólitos	112

5.3.2.2 Oxigénio nos filmes de POMA/PSS.....	115
5.3.2.3 Alumínio nos filmes de POMA/PSS.....	116
5.3.3. Grau de ionização.....	117
5.3.4. Contraíões nos filmes de POMA/PSS.....	120
5.4 Composição elementar de filmes de POMA/PSS preparados com KCl.....	120
5.4.1. Análise da composição de filmes de POMA/PSS preparados com KCl.....	124
5.4.1.1 Relação entre polielectrólitos.....	124
5.4.1.2 Oxigénio nos filmes de POMA/PSS.....	125
5.4.1.3 Alumínio nos filmes POMA/PSS.....	126
5.4.2. Grau de ionização.....	127
5.4.3. Contraíões nos filmes POMA/PSS.....	129
5.5 Comparação entre amostras preparadas com os dois tipos de sal.....	131
5.5.1. Contribuição dos dois tipos de sal.....	131
5.5.2. Relação entre grupos ionizados dos dois polielectrólitos.....	134
5.5.3. Efeito no grau de ionização da POMA.....	135
5.5.4. Efeito dos contraíões.....	136
5.6 Presença de água em filmes de POMA.....	137
5.6.1. Espectros de infravermelho de POMA/PVS.....	137
5.6.2. Caracterização por ultravioleta do vácuo.....	140
5.6.3. Caracterização por XPS.....	144
5.7 Condutividade eléctrica em filmes POMA.....	147
5.7.1. Conceitos fundamentais.....	147
5.7.2. Condutividade em filmes de polianilina.....	149
5.7.3. Caracterização da condutividade DC em filmes de POMA/PSS.....	152
5.7.4. Caracterização por espectroscopia de impedância de filmes de POMA/PSS.....	154
5.7.4.1 Caracterização de filmes de POMA.....	154
5.7.4.2 Análise da impedância nas baixas frequências.....	159
5.7.4.3 Análise da impedância a frequências elevadas.....	161
5.8 Conclusões.....	163
Capítulo 6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVA FUTURA.....	166
6.1 Conclusões.....	166
6.2 Perspectivas futuras.....	169
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	170

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 a) Molécula de polielectrólito disposta como um novelo aleatório.b) Polielectrólito expandido porque as suas cargas se repelem mutuamente.....	11
Figura 2.1 Esquema da estrutura molecular da poli(o-metoxianilina): a) base de esmeraldina (desprotonada); b) sal de esmeraldina (protonada).....	29
Figura 2.2 Esquema da estrutura molecular da anilina e da polianilina.	30
Figura 2.3 Esquema da estrutura molecular do poli(cloreto de alilamina) (PAH).	33
Figura 2.4 Esquema da estrutura molecular do poli(ácido vinilsulfónico) (PVS).	34
Figura 2.5 Esquema da estrutura molecular do poli(estireno sulfonado) (PSS).....	34
Figura 2.6 Espectro de absorção do UV-visível de uma solução do polielectrólito aniónico (PSS).	35
Figura 2.7 Crescimento de uma bicamada de um filme automontado, utilizando a técnica camada-sobre-camada (LbL): A - substrato carregado negativamente; B – substrato imerso na solução catiónica; C – substrato lavado numa solução com o mesmo pH das soluções poliméricas; D – substrato imerso na solução aniónica; E - substrato lavado numa solução com o mesmo pH das soluções poliméricas; F – substrato com uma bicamada formada.	38
Figura 2.8 Representação esquemática de 2 bicamadas (4 camadas) adsorvidas de um filme camada-sobre-camada.	39
Figura 2.9 Esquema de um espectrómetro de raio X (XPS). O porta amostra, normalmente pode ter movimentos de translação segundo x, y ou z, e um movimento de rotação em torno de y [].	42
Figura 2.10 Esquema do acelerador sincrotrão <i>ASTRID</i>	47
Figura 2.11 Diagrama esquemático da linha de feixe UV1.	47
Figura 2.12 Máscara com furação em forma de T com as dimensões 25×25 mm ² , utilizada na evaporação térmica dos contactos de alumínio.	51
Figura 2.13 a) Esquema da montagem, para medidas I(V) em função da temperatura, b) pormenor da configuração planar utilizada para montagem da amostra.	51
Figura 2.14 Esquema de ligação do controlador de temperatura <i>Quatro</i> aos restantes módulos do [<i>Quatro Cryosystem 1998</i>].	53
Figura 2.15 Representação esquemática de um Microscópio de Força Atómica []. ...	54
Figura 2.16 Representação do ângulo de contato θ_c entre uma gota de um líquido e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura, γ_{SV} e γ_{LV} designam as tensões superficiais nas interfaces sólido/vapor e líquido/vapor, respectivamente; γ_{SL} é a tensão superficial na interface sólido/líquido.	56
Figura 3.1 Valores do pH das soluções aquosas de PAH preparadas com diferentes concentrações de sal. A linha a cheio serve apenas para orientação.....	59
Figura 3.2 Espectros de absorção na zona do UV-visível de filmes camada-sobre-camada, (PAH/PSS) ₈ , do Tipo I, adsorvidos sobre substratos de vidro óptico tipo BK7.	60
Figura 3.3 Espectros de absorção na zona do UV-visível de filmes camada-sobre-camada, (PAH/PSS) ₈ , doTipo II, adsorvidos sobre substratos de vidro óptico tipo BK7.	61

Figura 3.4 Valores de absorvância a 225 nm de filmes camada-sobre-camada, (PAH/PSS) ₈ , do Tipo I e do Tipo II, em função do número de bicamadas.	62
Figura 3.5 Espectro de XPS correspondente a amostras do Tipo I, preparadas com concentrações de 0,5 M de NaCl.	63
Figura 3.6 Região do espectro de XPS correspondente aos fotoelectrões 1s do azoto, para uma amostra do Tipo I preparada com uma concentração de 0,5 M de NaCl. A linha a verde corresponde à linha de base e as linhas azul claro e azul escuro representam as duas componentes ajustadas aos resultados experimentais. Os satélites da fonte foram corrigidos e o desvio de carga corrigido.	66
Figura 3.7 Região do espectro de XPS correspondente aos fotoelectrões 1s do azoto, para uma amostra do Tipo II preparada com uma concentração de 0,5 M de NaCl. A linha a verde corresponde à linha de base e as linhas azul claro e azul escuro representam as duas componentes ajustadas aos resultados experimentais. Os satélites da fonte foram corrigidos e o desvio de carga corrigido.	66
Figura 3.8 Razões de percentagens atómicas de $[\text{NH}_3^+]/[\text{N}]$, grau de ionização, obtidas por XPS, em função da concentração de sal. Os círculos vazios e a cheio correspondem às razões de percentagens de $[\text{NH}_3^+]/[\text{N}]$, para amostras, respectivamente, do Tipo I e do Tipo II. As linhas a cheio e a tracejado servem apenas para orientação.....	67
Figura 3.9 Razões de percentagens atómicas de $[\text{NH}_3^+]/[\text{S}]$ obtidas por XPS, em função da concentração de sal para amostras do Tipo I e do Tipo II. As linhas a cheio servem apenas para orientação visual.	68
Figura 3.10 Razões de percentagens atómicas de $[\text{Na}]/[\text{S}]$ e $[\text{Cl}]/[\text{N}]$, obtidas por XPS, em função da concentração de sal. Os círculos a cheio e os triângulos vazios correspondem à razão de percentagens de $[\text{Na}]/[\text{S}]$, para amostras, respectivamente, do Tipo I e do Tipo II. Os círculos vazios e os triângulos invertidos vazios correspondem às razões de percentagens de $[\text{Cl}]/[\text{N}]$, para amostras, respectivamente, do Tipo I e do Tipo II.	70
Figura 3.11 Região do espectro de XPS correspondente a Na1s, de um filme PAH/PSS preparado com uma concentração de 0,3 M de NaCl. A linha a preto corresponde à linha de base e as linhas azul (1071,7 eV) e vermelha (1073,6 eV) representam as duas componentes ajustadas aos resultados experimentais. Os satélites da fonte foram corrigidos e o desvio de carga corrigido.	71
Figura 3.12 Região do espectro de XPS correspondente a Cl 2p _{3/2} , de um filme PAH/PSS preparado com uma concentração de 0,3 M de NaCl. A linha a vermelho corresponde à linha de base e os picos a azul (198,2 e 199,9 eV) e vermelho (200,2 e 202,5 eV) representam as componentes ajustadas aos resultados experimentais. Os satélites da fonte foram corrigidos e o desvio de carga corrigido.	72
Figura 3.13 Percentagem de átomos de sódio e de cloro em função do ângulo de análise do XPS.....	73
Figura 3.14 a) e b) Diffractogramas de raios X de filmes PAH/PSS. A curva A foi obtida com um filme de PAH/PSS com 16 bicamadas, do Tipo I lavado com água, enquanto a curva B foi obtida com um filme de PAH/PSS com 8 bicamadas, do Tipo II lavado com uma solução de sal de 0,3 M de NaCl.	75

- Figura 3.15 Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica, de um filme de PAH/PSS com duas bicamadas, com uma concentração de 0 M, lavado com água pura. A área de varrimento é de $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}^2$77
- Figura 3.16 Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica, de um filme de PAH/PSS com duas bicamadas, com uma concentração de 0,5 M de NaCl, lavado com água pura. A área de varrimento é de $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}^2$77
- Figura 3.17 Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica, de um filme de PAH/PSS com duas bicamadas, com uma concentração de 0,5 M de NaCl, lavado numa solução aquosa de NaCl. A área de varrimento é de $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}^2$78
- Figura 3.18 Razões de percentagens atômicas de $[\text{Na}]/[\text{S}]$ e $[\text{Cl}]/[\text{N}]$ em função da concentração de NaCl nas soluções de polieletrólitos para amostras do Tipo II. Os círculos vazios e a cheio correspondem, às razões de percentagens de $[\text{Cl}]/[\text{N}]$ e $[\text{Na}]/[\text{S}]$, respectivamente. $[\text{Na}_{\text{IBE}}]/[\text{S}]$ e $[\text{Cl}_{\text{IBE}}]/[\text{N}]$ são representadas respectivamente, pelos triângulos invertidos a cheio e vazios e são as razões que consideram as percentagens dos elementos Na e Cl ligados com energias mais baixas.80
- Figura 3.19 a) Razões de percentagens atômicas de $[\text{Na}]/[\text{S}]$, para amostras do Tipo I, representadas pelos círculos vazios e $[\text{Na}_{\text{IBE}}]/[\text{S}]$ para amostras do Tipo II, representadas pelos círculos a cheio, obtidas por XPS, em função da concentração de sal; b) Razões de percentagens atômicas de $[\text{Cl}]/[\text{N}]$ para amostras do Tipo I, representadas pelos círculos a cheio e $[\text{Cl}_{\text{IBE}}]/[\text{N}]$ para amostras do Tipo II, representadas pelos círculos vazios, obtidas por XPS, em função da concentração de sal.81
- Figura 3.20 Razões de percentagens atômicas de $[\text{Cl}_{\text{IBE}}]/[\text{N}]$ e $[\text{Cl}_{\text{IBE}}]/[\text{NH}_3^+]$, obtidas por XPS, em função da concentração de sal para amostras do Tipo II. Os círculos a cheio referem-se à razão $[\text{Cl}_{\text{IBE}}]/[\text{N}]$, enquanto os círculos vazios se referem às razões $[\text{Cl}_{\text{IBE}}]/[\text{NH}_3^+]$82
- Figura 3.21 Quantidade de PSS adsorvido por bicamada, círculos a cheio e razão $[\text{Al}]/[\text{C}]$, círculos vazios. As linhas a contínuo e a tracejado servem apenas para orientação visual.83
- Figura 4.1 Razões de percentagens de $[\text{Na}]/[\text{S}]$ de amostras molhadas e secas, obtidas a partir dos espectros de XPS, em função da concentração de sal.....89
- Figura 4.2 Razões de percentagens atômicas de $[\text{Cl}]/[\text{N}]$ de amostras molhadas e secas, obtidas a partir dos espectros de XPS, em função da concentração de sal.89
- Figura 4.3 Espectros de XPS de O 1s, obtidos a um ângulo de análise de 0° em amostras molhadas, preparadas com uma concentração de sal de 0,4 M de NaCl. As curvas a vermelho correspondem a 531,9 eV, 533,0 eV, 534,2 eV e 535,9 eV e representam as quatro componentes ajustadas aos resultados experimentais. Os satélites da fonte foram corrigidos e o desvio de carga corrigido.92
- Figura 4.4 Espectros de XPS de O 1s, obtidos a um ângulo de análise de 0° em amostras secas, preparadas com uma concentração de sal de 0,4 M de NaCl. As curvas a vermelho correspondem a 531,9 eV, 533,0 eV, 534,2 eV e representam as três componentes ajustadas aos resultados experimentais. Os satélites da fonte foram corrigidos e o desvio de carga corrigido.....92

Figura 4.5 Esquema ilustrativo da formação de uma região rica em contraíões, moléculas de água e grupos iónicos de polielectrólitos de cargas opostas.	94
Figura 4.6 Razões de percentagens atómicas de [S]/[N], obtidas a partir dos espectros de XPS, em função da concentração de sal. Os círculos a cheio e vazios correspondem, respectivamente, às amostras molhadas e secas.....	95
Figura 4.7 Razões de percentagens atómicas de [S]/[C], obtidas a partir dos espectros de XPS, em função da concentração de sal. Os círculos a cheio e vazios correspondem, respectivamente, às amostras molhadas e secas.....	96
Figura 4.8 Razões de percentagens atómicas de [N]/[C], obtidas a partir dos espectros de XPS, em função da concentração de sal. Os círculos a cheio e vazios correspondem, respectivamente, às amostras molhadas e secas.....	97
Figura 4.9 Espectro de absorção na região UV-visível de amostras molhadas e secas, de filmes (PAH/PSS) ₄ preparados com uma concentração de 0,3 M de NaCl.	97
Figura 4.10 Grau de ionização do PAH em função da concentração de sal. Os círculos a cheio e vazios correspondem, respectivamente, às amostras molhadas e secas.	100
Figura 4.11 Razões de percentagens atómicas de [S]/[NH ₃ ⁺], obtidas a partir dos espectros de XPS, em função da concentração de sal. Os círculos a cheio e os círculos vermelhos vazios correspondem, respectivamente, às amostras molhadas e secas.	101
Figura 4.12 Grau de ionização do polielectrólito catiónico (PAH) em função do pH da solução do polielectrólito. A linha a cheio serve apenas para orientação visual.	102
Figura 4.13 Grau de ionização do PAH em função da percentagem relativa dos contraíões de [Na]/[S]. Os círculos a cheio e vazios correspondem respectivamente às amostras molhadas e secas.....	103
Figura 4.14 Grau de ionização do PAH em função da percentagem relativa dos contraíões de [Cl]/[N]. Os círculos a cheio e vazios correspondem respectivamente às amostras molhadas e secas.....	103
Figura 5.1 Espectro de absorvância na região do UV-visível, em função do comprimento de onda, de filmes de POMA/PSS preparados a partir de soluções de PSS com 0 M e adsorvidos sobre substratos de vidro.....	107
Figura 5.2 Espectro de absorvância na região do UV-visível, em função do comprimento de onda, de filmes de (POMA/PSS) preparados a partir de soluções de PSS com 1 M de NaCl, adsorvidos sobre substratos de vidro, tipo BK7.	107
Figura 5.3 Absorvâncias máximas nas bandas polarónicas, em função do número de bicamadas, de filmes camada-sobre-camada de POMA/PSS a 0 M e 2 M de NaCl. As linhas a cheio são os ajustes aos resultados experimentais a rectas e servem apenas para orientação visual.....	108
Figura 5.4 Espectros de XPS de amostras de (POMA/PSS) ₈ , preparadas com concentrações de 0 M e 0,5 M de NaCl, lavadas com soluções de HCl a 10 ⁻³ M e adsorvidas sobre substratos de alumínio.	110
Figura 5.5 Razões de percentagens atómicas de [N]/[C] e [S]/[C] obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS) ₈ , em função da concentração de NaCl da solução de PSS. As linhas a cheio servem apenas para orientação visual.....	113

Figura 5.6 Razões de percentagens atômicas de $[N]/[S]$ obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS) ₈ , em função da concentração de NaCl da solução de PSS. A linha a cheio serve apenas para orientação visual.	114
Figura 5.7 Razões de percentagens atômicas de $[O]/[C]$ obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS) ₈ , em função da concentração de NaCl da solução de PSS. A linha a cheio serve apenas para orientação visual.	116
Figura 5.8 Razões de percentagens atômicas de $[Al]/[C]$ obtidas por XPS para amostras de (POMA/PSS) ₈ , em função da concentração de NaCl da solução de PSS. A linha a cheio serve apenas para orientação visual.	117
Figura 5.9 Grau de ionização de filmes (POMA/PSS) ₈ , em função da concentração de NaCl da solução de PSS. A linha a cheio serve apenas como orientação visual.	118
Figura 5.10 Razões de percentagens atômicas de $[N^+]/[S]$ e $[N]/[S]$ obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS) ₈ , em função da concentração de NaCl da solução de PSS.	119
Figura 5.11 Razões de percentagens atômicas de $[Cl]/[N^+]$ e $[Na]/[S]$ obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS) ₈ , em função da concentração de NaCl da solução de PSS. As linhas a cheio servem apenas para orientação visual.	120
Figura 5.12 Espectros de XPS de amostras de (POMA/PSS) ₈ preparadas com concentrações de 0 M e 0,5 M de KCl, lavadas com HCl 10^{-3} M e adsorvidas sobre substratos de alumínio.	121
Figura 5.13 Região do espectro de XPS, K 2p de filmes automontados de (POMA/PSS) ₈ , preparados com uma solução aquosa de 0,5 M de KCl, lavados com HCl 10^{-3} M e adsorvidos sobre substratos de alumínio. A linha a verde corresponde à linha de base e as linhas azul claro (296,1 eV) e azul escuro (293,3 eV) representam as duas componentes ajustadas aos resultados experimentais Os satélites da fonte foram corrigidos e o desvio de carga corrigido.	124
Figura 5.14 Razões de percentagens atômicas de $[S]/[C]$ e $[N]/[C]$ obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS) ₈ , em função da concentração de sal de KCl.	125
Figura 5.15 Razões de percentagens atômicas de $[O]/[C]$ obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS) ₈ , em função da concentração de KCl. A linha a cheio serve apenas para orientação visual.	126
Figura 5.16 Razões de percentagens atômicas de $[Al]/[C]$ obtidas por XPS em amostras de (POMA/PSS) ₈ , em função da concentração de sal de KCl.	127
Figura 5.17 Razões de percentagens atômicas de $[N^+]/[N]$ obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS) ₈ , em função da concentração de sal de KCl.	128
Figura 5.18 Razões de percentagens atômicas de $[N^+]/[S]$ e $[N]/[S]$ obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS) ₈ , em função da concentração de sal de KCl.	128
Figura 5.19 Razões de percentagens atômicas de $[K]/[S]$, $[Na]/[S]$ e $[Na+K]/[S]$ obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS) ₈ , em função da concentração de sal de KCl.	129
Figura 5.20 Razões de percentagens atômicas de $[Cl]/[N]$ e $[K]/[S]$, obtidas por XPS, em amostras de (POMA/PSS) ₈ , preparadas com várias concentrações de KCl, em função da concentração de sal.	130
Figura 5.21 Razões de percentagens atômicas de $[Cl]/[N^+]$ e $[Cl]/[N]$ obtidas por XPS em amostras de (POMA/PSS) ₈ , em função da concentração de sal de KCl.	131

Figura 5.22 Razões de percentagens atômicas de $[N]/[C]$ obtidas por XPS em amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.	132
Figura 5.23 Razões de percentagens atômicas de $[N^+]/[C]$ obtidas por XPS em amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.	132
Figura 5.24 Razões de percentagens atômicas de $[S]/[C]$ obtidas por XPS em amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.	133
Figura 5.25 Razões de percentagens atômicas de $[N]/[S]$ obtidas por XPS em amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.	134
Figura 5.26 Razões de percentagens atômicas de $[N^+]/[S]$ obtidas por XPS em amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.	135
Figura 5.27 Razões de percentagens atômicas de $[N^+]/[N]$ obtidas por XPS em amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.	136
Figura 5.28 Razões de percentagens atômicas de $[Cl]/[N^+]$ obtidas por XPS em amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.	136
Figura 5.29 Razões de percentagens atômicas de $[Na]/[S]$ e $[Na]+[K]/[S]$ obtidas por XPS de amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.	137
Figura 5.30 Espectro de transmitância na região do infravermelho de 2800 a 3500 cm^{-1} , de um filme de $(POMA/PVS)_{10}$ adsorvido sobre um substrato de fluoreto de cálcio.	138
Figura 5.31 Espectro de transmitância obtido na região do infravermelho por FT-IR (<i>Fourier Transform-Infrared</i>) no intervalo de 3700 a 2900 cm^{-1} para dois filmes, LbL, $(PAH/PSS)_6$ e $(PAH/PSS)_6/POMA$	140
Figura 5.32 Espectro de foto-absorção na região do ultravioleta do vácuo (VUV), em filmes camada-sobre-camada, $(POMA/PVS)_{10}$ e $(POMA/PSS)_{14}$, preparados com uma solução aquosa de 0,3 M de NaCl, adicionada aos polieletrólitos aniônicos e adsorvidos sobre substratos de fluoreto de cálcio.	141
Figura 5.33 Espectro de foto-absorção na região do ultravioleta do vácuo (VUV), de um filme $(POMA/PVS)_{10}$, preparado com uma solução aquosa de PVS de 0,3 M de NaCl, e adsorvido sobre substrato de fluoreto de cálcio. As linhas a verde representam curvas gaussianas resultantes do ajuste do espectro obtido.	141
Figura 5.34 Espectro de foto-absorção de um filme $(POMA/PSS)_{14}$ na região do ultravioleta do vácuo (VUV), preparado a partir de uma solução aquosa de PSS com 0,3 M de NaCl, e adsorvido sobre substrato de fluoreto de cálcio. As linhas a verde representam curvas gaussianas resultantes do ajuste do espectro obtido.	143
Figura 5.35 Razões de percentagens atômicas de $[O]-3[S]-[N]/[N^+]+[S]$ de KCl e $[O]-3[S]-[N]/[N^+]+[S]$ de NaCl, obtidas por XPS de amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de sal.	145

Figura 5.36 Razões de percentagens atômicas de $[O]-3[S]/[S]+[NH_3]^+$ de filmes de PAH/PSS molhados e secos e, razões de percentagens atômicas de $[O]-3[S]-[N]/[S]+[N]^+$ filmes de POMA/PSS de NaCl, obtidas por XPS, em função da concentração de sal.	146
Figura 5.37 Condutividade eléctrica em função do inverso da temperatura, para filmes camada-sobre-camada de $(POMA/PSS)_{20}$ preparados com uma concentração de 0 M e 0,3 M de NaCl, e de $(POMA/PVS)_{12}$ preparado com uma concentração de 0 M, adsorvidos sobre substratos de vidro óptico, tipo BK7.	153
Figura 5.38 Componentes reais da condutividade AC de uma amostra de $(POMA/PSS)_{20}$ com uma concentração de 0 M de NaCl, em função da frequência para várias temperaturas.	155
Figura 5.39 Componentes reais da condutividade AC de uma amostra de $(POMA/PSS)_{20}$ com uma concentração de 0,5 M de NaCl, em função da frequência para várias temperaturas.	155
Figura 5.40 Curvas da tangente de perdas em função da frequência e a várias temperaturas de amostras de filmes $(POMA/PSS)_{20}$: a) com uma concentração de 0 M de NaCl e b) com concentração de 0,5 M de NaCl.	158
Figura 5.41 Condutividade em função da temperatura para baixas frequências (0,1 Hz).	160
Figura 5.42 Dependência do expoente n , em função da temperatura, de filmes camada-sobre-camada, de $(POMA/PSS)_{20}$ com e sem sal.	162

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Esquematização e características de filmes LbL de acordo com mecanismos de adsorção	10
Tabela 2.1 Características físicas dos substratos utilizados na preparação dos filmes	37
Tabela 2.2 Especificações do feixe da linha <i>UV1</i> do acelerador <i>ASTRID</i>	46
Tabela 3.1 Composição em percentagens atômicas dos elementos, obtidos dos espectros de XPS, para um ângulo de análise de 0° , para amostras do Tipo I de filmes (PAH/PSS) ₈ , preparadas com diferentes concentrações de sal e enxaguados com água pura.....	64
Tabela 3.2 Composição em percentagens atômicas dos elementos, obtidos dos espectros de XPS, para um ângulo de análise de 0° , para amostras do Tipo II de filmes (PAH/PSS) ₈ , preparadas com diferentes concentrações de sal e enxaguados numa solução aquosa de um sal de cloreto de sódio, com a mesma concentração das soluções dos polieletrólitos.	64
Tabela 3.3 Parâmetros morfológicos, rugosidade, raio médio do grão e número de grãos, de filmes (PAH/PSS) ₂ preparados em diferentes condições e, cujas topografias foram medidas numa área de $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}^2$	78
Tabela 4.1 Composição em percentagem dos elementos, obtidos dos espectros de XPS medidos a um ângulo de análise de 0° , de filmes de (PAH/PSS) ₈ , preparados com várias concentrações de sal, enxaguados com água ultra pura e secos após a adsorção de cada camada.....	88
Tabela 5.1 Variação da largura a meia altura (fwhm) e a percentagem de Lorentziana (GL%) dos picos obtidos por XPS a partir de concentrações de sal entre 0 M e 1M de NaCl. O desvio de carga variou entre 0,582 e 0,278 eV para as mesmas concentrações de sal.	111
Tabela 5.2 Composição em percentagem de elementos, obtidos de espectros de XPS, tomando o ângulo de análise de 0° , de filmes (POMA/PSS) ₈ , preparados a partir de soluções aquosas com diferentes concentrações de NaCl e enxaguados com uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) a 10^{-3} M (pH=3).	111
Tabela 5.3 Variação da largura a meia altura (fwhm) e a percentagem de Lorentziana (GL%) dos picos obtidos por XPS a partir de concentrações de KCl entre 0 M e 1M. O desvio de carga variou entre 1,035 e 1,782 eV para as mesmas concentrações de sal.	122
Tabela 5.4 Composição em percentagem de elementos, obtidos de espectros de XPS, tomando o ângulo de análise de 0° , de filmes (POMA/PSS) ₈ , preparados a partir de soluções com diferentes concentrações de um sal de KCl e enxaguados com uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl), pH=3.	123
Tabela 5.5 Parâmetros adquiridos depois de feito o ajuste com curvas gaussianas de um espectro obtido na região do ultravioleta do vácuo, de um filme (POMA/PVS) ₁₀	142
Tabela 5.6 Parâmetros obtidos do ajuste a curvas gaussianas do espectro de um filme (POMA/PSS) ₁₄	144

Tabela 5.7 Resultados obtidos da condutividade e da energia de activação para filmes automontados de POMA/PSS e de POMA/PVS.....	153
Tabela 5.8 Valores calculados de energia de activação e de espessura por bicamada para os dois tipos de amostras.	159
Tabela 5.9 Valores calculados de energia de activação a partir dos dados de condutividade da figura 5.42 usando a equação de Arrhenius.....	160

INTRODUÇÃO

Desde os anos 60, do século passado, que os materiais orgânicos têm vindo a receber uma atenção especial, motivada pela variedade de propriedades eléctricas, ópticas e magnéticas que as moléculas orgânicas podem apresentar. Estas propriedades possibilitam que estes materiais possam ser utilizados em várias aplicações, tais como: fotónica, sensores, recobrimentos para redução de fricção, agentes funcionalizadores de superfície e em dispositivos de heterojunções, como transístores e díodos [1,2]. No entanto, o processamento de moléculas orgânicas para a utilização em dispositivos requer a sua organização controlada sob a forma de filmes finos com a espessura controlada pelo tamanho e organização espacial das moléculas.

A evolução das técnicas de preparação de filmes ultrafinos organizados com moléculas orgânicas, teve o seu início no princípio do século XX, primeiro por Langmuir [3] que desenvolveu os métodos de preparação e caracterização de filmes na interface líquido-ar e mais tarde por Blodgett [4] com a transferência dos filmes de Langmuir para substratos sólidos. Nestas técnicas as moléculas, constituídas por uma parte hidrofóbica e uma parte hidrofílica, são dissolvidas num solvente orgânico volátil apropriado, não solúvel em água, e, posteriormente, espalhadas sobre a superfície da água, formando um filme na interface líquido-ar. Com a compressão do filme formado, as moléculas organizam-se adquirindo uma conformação mais ordenada, na qual a parte hidrofílica interage com a superfície da água, enquanto que a parte hidrofóbica é projectada acima dela [5]. O filme ordenado formado na superfície pode então ser transferido para um substrato sólido quando este é imerso na subfase aquosa ou retirado desta. Este método é relativamente sofisticado e, em muitos casos, a transferência de monocamadas pode apresentar dificuldades técnicas e ser bastante morosa.

Como alternativa à técnica de Langmuir-Blodgett (LB), começou a ser perspectivada a partir da década de 80, por Sagiv e colaboradores [6], a possibilidade de se construírem filmes compostos por monocamadas quimicamente ancoradas sobre elas mesmas. A obtenção de multicamadas via adsorção química, requer a síntese de moléculas com funcionalidades adequadas, o que não é tarefa fácil e limita o método

de automontagem. Na década de 90, na tentativa de evitar estas restrições, Decher e colaboradores [7,8,9,], propuseram a técnica de automontagem (SA) baseada na interacção electrostática. Esta técnica consiste na adsorção alternada de camadas de polielectrólitos de carga eléctrica oposta em solução aquosa sobre suportes sólidos [7,8,9]. Esta técnica designada por técnica de automontagem ou camada-sobre-camada (LbL, do inglês, *Layer-by-Layer*) tem vindo a ser amplamente utilizada na fabricação de filmes finos e recebeu nos últimos anos uma atenção significativa do ponto de vista científico e tecnológico, essencialmente por possibilitar a produção em escala larga e a baixo custo, de heteroestruturas moleculares funcionais adequadas para dispositivos para electrónica, fotónica [7,10-13] e sensores [14,15]. O grande potencial desta técnica pode ser avaliado pela variedade de moléculas que têm sido utilizadas tais como: polielectrólitos [7,8,9,16,17], polímeros conjugados [18-28], polímeros funcionalizados com corantes [29-32], materiais biológicos [33-36] e materiais cerâmicos [37,38].

Sendo os filmes camada-sobre-camada obtidos através de processos de adsorção, numa interface sólido-líquido, os parâmetros de adsorção dos polielectrólitos, tais como concentração da solução, peso molecular, temperatura, tempo, pH e força iónica, afectam o crescimento e propriedades do filme. A força iónica, em particular, desempenha um papel importante na espessura da camada adsorvida, já que altera a conformação do polielectrólito na solução e, consequentemente, na superfície do sólido quando adsorvido. Além disso, a adsorção deve ocorrer através da ligação iónica dos grupos do polielectrólito aos grupos iónicos de carga contrária à do polielectrólito já adsorvido. Consequentemente, espera-se que os contraíões de cada polielectrólito sejam substituídos pelos grupos iónicos do polielectrólito oposto, ficando os contraíões em solução. Contudo, resultados experimentais já descritos na literatura, são contraditórios no que diz respeito ao desempenho do sal e dos contraíões na formação de multicamadas de polielectrólitos [39,40]. Nesta conformidade, importa compreender os processos que levam ou não à presença dos contraíões em polielectrólitos. A presença de contraíões em filmes camada-sobre-camada pode ser explicada como resultante da condensação dos contraíões e de moléculas de água, junto dos grupos iónicos dos polielectrólitos utilizados, conduzindo a um aumento no tamanho efectivo do grupo iónico do polielectrólito.

Como consequência, forma-se uma região rica em contraíões e moléculas de água entre os grupos iónicos dos polielectrólitos de cargas contrárias, que se comporta como uma rede iónica. A presença de moléculas de água nos filmes camada-sobre-camada é de importância fundamental na formação destas redes tendo já sido confirmada pela presença bem conhecida de moléculas de água e pela diminuição observada na espessura dos filmes, quando estes são secos, após a adsorção de cada camada.

O objectivo deste trabalho, consiste no entendimento dos processos que levam à presença de contraíões em filmes automontados de polielectrólitos comuns como o poli(cloreto de alilamina) (PAH), poli(ácido vinilsulfónico) (PVS), poli(estireno sulfonado) (PSS) e o polímero condutor poli(o-metoxianilina) (POMA) e a sua influência nas propriedades eléctricas destes filmes.

A escolha destes polielectrólitos baseou-se no facto de haver bastante informação acerca deles na literatura. A escolha da POMA, deve-se a este polielectrólito ser um polímero condutor, no qual a presença de contraíões se espera que tenha influência nas suas propriedades eléctricas. Com efeito, os polímeros condutores são materiais cuja condutividade eléctrica pode ser aumentada de várias ordens de grandeza na presença de espécies químicas aceitadoras ou dadoras de electrões, processo que se designa por dopagem e que, dependendo do polímero, pode alcançar valores típicos de um metal ou semiconductor. O interesse destes materiais, que garantiu o Prémio Nobel da Química no ano 2000, a Hideki Shirakawa [41], Alan G. MacDiarmid [42] e a Alan J. Heeger [43], deve-se a constituírem uma nova classe de materiais, que combinam as propriedades mecânicas e a fácil processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento eléctrico, óptico e magnético semelhante aos dos metais e semicondutores inorgânicos. Estas características fazem com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados metais sintéticos [44], por possuírem propriedades eléctricas, magnéticas e ópticas semelhantes às dos metais. Estas suas propriedades devem-se a serem polímeros conjugados, formados por cadeias contendo ligações simples e duplas, alternadas ao longo da sua cadeia principal. Assim, os polímeros condutores, podem passar de isolantes a condutores, pela adição de agentes de transferência de carga, designados de dopantes, em analogia com os semicondutores inorgânicos. Controlando a

quantidade e o tipo de dopante é possível modelar a condutividade. O dopante apresenta-se como o contraíão, o que requiere um estudo mais pormenorizado. Deve-se ainda acrescentar que uma das grandes vantagens dos materiais poliméricos é a sua grande facilidade de processamento sob a forma de filmes sobre substratos de diversas formas e tamanhos, característica essencial para viabilizar aplicações tecnológicas em particular no desenvolvimento de dispositivos. Isso requer polímeros que sejam solúveis e termicamente estáveis. A polianilina tem-se destacado de entre os polímeros condutores devido à sua solubilidade e à possibilidade de processamento a quente, podendo por isso ser manuseada por uma variedade de técnicas, tais como: filmes por solução; filmes sol-gel; filmes depositados por via electroquímica; polimerização química *in-situ*; misturas poliméricas com polímeros convencionais; filmes de Langmuir-Blodgett e filmes camada-sobre-camada [44]. Os polímeros condutores (PIC), têm tido aplicações, na fabricação de baterias recarregáveis, dispositivos electrocrómicos onde uma reacção directa de oxidação é responsável pela mudança na coloração das espécies em solução, díodos emissores de luz, protecção contra a corrosão, sensores químicos e térmicos com vocação para monitorização e análise em rede integrada de sensores [45]. Também aplicações dos polímeros condutores em biomedicina estão actualmente em evidência, incluindo o desenvolvimento de músculos artificiais, sistema de transporte e entrega de fármacos e regeneração de tecidos e nervos. A elevada biocompatibilidade tem vindo também a tornar os polímeros como a principal solução no campo biomédico, quer em dispositivos, quer em implantes, permanentes ou degradáveis.

Este trabalho desenrolar-se-á em duas vertentes específicas: estudos sobre a presença de contraíões nos filmes automontados a partir das condições de preparação nomeadamente a força iónica, e a sua relação com as suas propriedades eléctricas. A quantidade relativa de sódio e cloro, bem como dos outros elementos contidos nos filmes foram analisados por espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS). A análise destes dados permitiu concluir que a presença de contraíões em filmes automontados é de facto dependente da força iónica. Adicionalmente, a presença de contraíões influencia o grau de ionização dos polielectrólitos. Foi dada também atenção aos processos de fabricação destes filmes

uma vez que a secagem após adsorção de cada camada de polielectrólito influencia a quantidade de polielectrólito adsorvida [46]. Os resultados experimentais foram analisados tendo em conta os modelos teóricos de polielectrólitos em solução circundados por contraíões, nomeadamente o modelo de M. Muthukumar [47] que tem em conta o compromisso entre a entropia translacional dos contraíões e a atracção electrostática dos contraíões pelo polímero. Foi utilizada a técnica de difracção de raios X para detectar a presença de cristais de sal nestes filmes. Foi ainda utilizada a técnica espectrofotometria do ultra-violeta visível para caracterizar as quantidades de PAZO adsorvidas nas diferentes condições. A topografia dos filmes automontados para diferentes concentrações foi também analisada por microscopia de força atómica (AFM). A condutividade eléctrica alternada destes filmes foi caracterizada por espectroscopia de impedância o que permitiu inferir acerca dos processos de condução eléctrica que ocorrem nestas amostras. A avaliação dos mecanismos de condução eléctrica nestes filmes é complexa, sendo necessário testarem-se modelos como a teoria de Debye [48], a equação de Havriliak-Negami [49], a teoria universal de Jonscher [50], ou modelos que combinam ambos [51] e ainda o modelo de energias livres aleatórias [52].

Este trabalho encontra-se dividido em 6 capítulos.

No capítulo 1 faz-se uma introdução ao tema proposto, contraíões em filmes automontados, e faz-se ainda uma revisão bibliográfica focando as teorias de condensação de Manning e de Muthukumar, com vista ao entendimento dos processos envolvidos na determinação da quantidade de contraíões.

No capítulo 2 descrevem-se os materiais e os métodos de preparação utilizados, bem como, as técnicas usadas na caracterização dos filmes.

O estudo da quantidade de contraíões em filmes automontados, em sistemas PAH/PSS, é descrito no capítulo 3. Ainda neste capítulo, as superfícies destes filmes foram caracterizadas por microscopia de força atómica (AFM), de modo a verificar as mudanças que ocorrem na sua morfologia.

O capítulo 4 descreve o estudo do efeito da secagem na quantidade de contraíões em filmes automontados de PAH/PSS e o efeito do tipo de contraíões nestes filmes.

No capítulo 5 é apresentado o estudo realizado em filmes automontados de POMA, sobre a presença de contraíões nestes filmes e a sua contribuição para a

condutividade eléctrica destes polímeros. Foi ainda verificado o efeito de outro tipo de contração, em filmes automontados de POMA/PSS, substituindo-se no sal o átomo de sódio pelo átomo de potássio. Realizaram-se finalmente estudos de radiação sincrotrão na região do ultravioleta do vácuo (VUV) de filmes POMA/PVS e POMA/PSS e mostra-se a influência dos contraíões na condutividade eléctrica e na impedância, através da caracterização em frequência por espectroscopia de impedância.

No capítulo 6 é apresentada a conclusão do trabalho desenvolvido e refere-se a perspectiva futura nesta área.

Finalmente apresentam-se todas as referências relacionadas com o trabalho realizado.

CAPÍTULO 1 ADSORÇÃO DE POLIELECTRÓLITOS

1.1 Nota introdutória

Neste capítulo é descrita a adsorção de uma camada de polielectrólito e a presença de contraíões em filmes camada-sobre-camada. É feita ainda referência dos conceitos utilizados para o estudo da presença e influência de contraíões em filmes automontados, tendo em conta as teorias de condensação de Manning e de Muthukumar.

1.2 Filmes organizados em camada-sobre-camada

Como se referiu na introdução, o método utilizado neste trabalho para a preparação de filmes finos foi o de camada-sobre-camada, que consiste na adsorção alternada a partir da solução de polielectrólitos de cargas opostas sobre uma superfície. Esta técnica surgiu como alternativa à técnica de Langmuir-Blodgett e de filmes compostos por monocamadas quimicamente adsorvidas entre si [6]. Este último método consiste na imersão de um substrato, numa solução contendo moléculas bifuncionais que permitem estabelecer ligações químicas em regiões distintas, podendo ser imobilizadas através da formação de uma ligação química covalente com o substrato o que os mantém fortemente adsorvidos. Como as moléculas destes materiais são bifuncionais, a extremidade que não se liga ao substrato fica em condições de adsorver quimicamente uma nova monocamada. Se, se repetir sistematicamente este processo de adsorção, consegue-se a obtenção de um filme de multicamadas. A proximidade das moléculas adsorvidas contribui com outros tipos de forças de interacção, como forças de van der Waals, ligações de hidrogénio, cujas intensidades tornam as monocamadas compactas e fortemente adsorvidas. Neste método designado de automontagem (*self-assembly*) [53], o sistema toma a configuração mais adequada por *conta própria*, de acordo com factores termodinâmicos.

No início dos anos 90 Decher e colaboradores, propuseram uma técnica de automontagem baseada agora na interacção electrostática entre moléculas contendo grupos iónicos, como compostos anfifílicos [54] e polieletrólitos [55], retomando uma ideia inicial proposta por Iler para a fabricação de multicamadas de colóides inorgânicos carregados por adsorção sequencial [56]. Este método consiste na imersão de um substrato sólido, previamente tratado, numa solução aquosa de um sal da substância a ser depositada, durante um determinado tempo. A carga eléctrica desta substância deve ser contrária à carga do substrato, para que possa ocorrer adsorção, por atracção electrostática. De seguida, o conjunto é enxaguado, a fim de se eliminarem as moléculas não ligadas, é seco ou não, e é novamente imerso numa solução, com carga contrária à do sal inicialmente depositado. Este método dá origem à formação de camadas moleculares catiónicas e aniónicas, alternadamente adsorvidas. Ao repetir-se todo este processo, são formados filmes ultrafinos com multicamadas. Uma outra vantagem importante deste processo, a camada-sobre-camada, é de o solvente mais regularmente utilizado ser a água. No entanto, esta característica também limita os polímeros que podem ser utilizados. Por outro lado, esta técnica, conduz a uma menor organização das cadeias poliméricas.

Através de medidas de espectroscopia de UV-visível, Decher e colaboradores [54], verificaram um aumento linear da absorvância, à medida que cada camada ia sendo adsorvida, significando que, cada camada depositada contribui com aproximadamente uma mesma quantidade de material [54], resultado que também comprova que este método permite controlar a espessura do filme por cada camada adsorvida. Foi ainda verificado por Decher e colaboradores, que estes filmes eram bastante homogêneos e exibiam franjas de interferência periódicas, quando observados por reflectividade de raios X de baixo ângulo, revelando ordenamento do filme em relação à direcção normal à superfície, isto é, apresentando uma estrutura de camadas. A espessura pode ser controlada alterando-se alguns parâmetros experimentais tais como: a força iónica, a concentração de material adsorvido, o pH e a temperatura das soluções utilizadas. Estudos posteriores revelaram que interacções do tipo pontes de hidrogénio também contribuem para a formação

destes filmes [57]. As interacções que estão na origem da adsorção e consequente formação de camadas condicionam a morfologia final.

Assim, os filmes são geralmente mais finos, espessura próxima de uma camada molecular, se a adsorção é denominada por iónica [7]. Camadas mais espessas são geralmente obtidas, quando as interacções secundárias se tornam mais relevantes ou quando o polielectrólito se encontra parcialmente carregado. As interacções para adsorção do polielectrólito, as interacções iónicas e secundárias, tais como a ligação do hidrogénio e as interacções hidrofóbicas têm vindo a ser referidas [24,57-61], de tal forma que Oliveira e colaboradores [12] propuseram uma classificação dos filmes de LbL, em termos de mecanismos responsáveis pela adsorção. Dentro deste critério, identificam-se quatro classes de filmes LbL:

1. filmes de polielectrólitos totalmente carregados, em que a atracção iónica contribui para a adsorção, conduzindo a camadas finas de moléculas;
2. filmes de polielectrólitos fracos, carregados parcialmente, em que a atracção iónica ainda domina os mecanismos de adsorção. Nesta situação a quantidade de material adsorvido, pode variar de uma ordem de grandeza, chamada adsorção anómala [62];
3. filmes adsorvidos via interacções secundárias, tais como ligações de hidrogénio, ou em conjunção com forças iónicas;
4. filmes produzidos através de interacções específicas, tais como: atracção avidina-biotina [63]. Neste caso, podem ser formadas multicamadas com polielectrólitos da mesma carga.

Na tabela 1.1 sumarisa-se os tipos e características dos filmes camada-sobre-camada de acordo com os mecanismos de adsorção.

Tabela 1.1 Esquematisação e características de filmes LbL de acordo com mecanismos de adsorção

Tipo de material	Mecanismo de adsorção	Espessura das camadas
polielectrólitos altamente carregados	forças iónicas	molecularmente fina
polielectrólitos parcialmente carregados	forças iónicas	variável, até dez vezes a espessura molecular
materiais com ligações de hidrogénio	ligações de hidrogénio ou ligações iónicas	variável, mesmo sem adsorção limitada própria
materiais com muitas interacções específicas	avidina-biotina ou outras interacções específicas fortes	molecularmente fina

As ligações de hidrogénio desempenham um papel importante na estabilidade e na adsorção de filmes camada-sobre-camada, particularmente, quando grupos protonados estão presentes. As moléculas com capacidade de estabelecer ligação de hidrogénio facilmente adsorvem por esta via [64], mas as ligações de hidrogénio podem também contribuir para adsorção de polielectrólitos através da formação de redes de moléculas de água [65]. Também, os contraíões podem ser envolvidos naquelas redes caso estejam presentes nos filmes camada-sobre-camada.

1.3 Adsorção de uma camada de polielectrólito

Os polielectrólitos são polímeros cuja unidade de repetição é constituída por um grupo electrólito, isto é, que se encontra electricamente carregado e, portanto, apresenta as propriedades de polímero e as de electrólito, sendo por causa desta última propriedade solúveis em água. Tendo em conta esta definição também moléculas biológicas como os polipetídeos e o ácido desoxirribonucleico (ADN) são polielectrólitos. Um polielectrólito, tal como um electrólito, quando colocado em solução aquosa apresenta uma carga positiva ou negativa, rodeada respectivamente, de iões negativos ou positivos, de modo que a carga eléctrica da solução seja nula. Assim, quando estão em solução, as moléculas encontram-se neutras e tendem a enrolar-se formando um novelo aleatório.

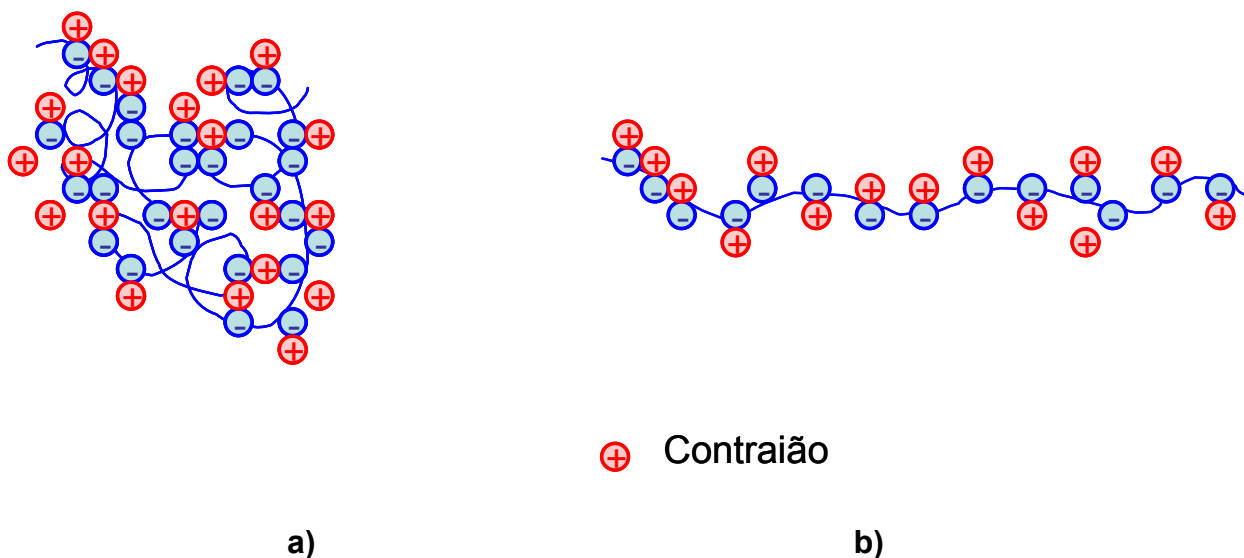


Figura 1.1 a) Molécula de polieletrólito disposta como um novelo aleatório. b) Polieletrólito expandido porque as suas cargas se repelem mutuamente.

Quando as cadeias poliméricas se encontram povoadas de cargas eléctricas, o polímero tem mais dificuldade em se enrolar, ficando as cadeias mais abertas como é ilustrado na figura 1.1 b.

Os polieletrólitos são classificados de fortes, se em solução se encontram com todos os grupos ionizados, ou fracos, se nem todos os grupos se encontram ionizados.

Assim, quando a cadeia do polieletrólito se expande ocupa mais espaço na superfície criando maior resistência a fluir através das moléculas do solvente que o rodeiam. Existe uma forma de se evitar esta situação, partindo de uma solução do polieletrólito em água e, juntando-se sal à solução. Assim, partindo de um polieletrólito aniónico, isto é, com cargas negativas, como é o caso do poli(estireno sulfonado) (PSS), os iões de Na^+ , interpõem-se entre as cargas negativas do polímero, neutralizando-as, fazendo a cadeia polimérica enovelar-se, como é ilustrado na figura **1.1 a)**.

Pode dizer-se que, em solução, estas substâncias podem adoptar conformações distintas, desde um novelo aleatório a uma cadeia mais esticada, dependendo da natureza química do sistema polímero/solvente, da temperatura e da força iónica da solução.

Em filmes formados por camadas de polielectrólitos em que o processo de adsorção é comandado por interacções electrostáticas entre os seus grupos iónicos, o que conduz à formação de pares iónicos [66], a energia envolvida neste tipo de interacção é baixa e proporcional a kT , sendo k a constante de Boltzman e T a temperatura. Contudo, apesar de a energia ser baixa, a estabilidade das camadas adsorvidas é elevada, como observado por Lvov [120] em filmes automontados de poli(cloreto de alilamina) (PAH)/poli(ácido vinilsulfónico) (PVS) através de medidas de reflectividade de raios X para baixos ângulos, as quais revelaram padrões estáveis até temperaturas de pelo menos 160° C, sendo que a água ligada se perde a temperaturas superiores a 60° C. Depois de se terem investigado outros sistemas, concluiu-se que a fixação das cadeias é estabilizada devido ao grande número de ligações estabelecidas entre o substrato e os polielectrólitos utilizados [66], que em geral possuem uma grande quantidade de sítios de ligação ao longo da sua cadeia polimérica, e não pela energia envolvida. Um outro aspecto a ter em linha de conta é o da supercompensação de cargas [10,16]. Quando o substrato é imerso na solução que contém o polielectrólito, ocorre a fixação das cadeias, acompanhada pela neutralização das cargas do substrato. No entanto, se apenas ocorresse a neutralização, a adsorção de uma nova camada não seria possível por faltarem cargas na superfície da camada adsorvida, que servem como novos sítios para fixar uma nova camada. Assim, o que ocorre é uma supercompensação de cargas, caracterizada pela inversão do sinal da carga líquida inicial do substrato [10,16]. Este resultado foi confirmado pelo trabalho de Hoogeveen, que através do potencial *zeta*, observou a inversão de carga superficial do substrato num filme de poli(vinil imidazol) (PVI) (catiónico)/poli(ácido acrílico) (PAA) (aniónico).

O processo de adsorção não depende apenas da presença de cargas nas moléculas adsorventes, pois trabalhos recentes [24,67,34], mostraram que existem outros tipos de interacção diferentes da atracção electrostática, que podem predominar no processo, como é o caso de polímeros condutores, a polianilina e seus derivados, que se encontram no estado carregado quando em soluções de baixo pH [68]. Com efeito, verificou-se, que estes polímeros podem ser adsorvidos a partir de soluções de pHs elevados, isto é, funcionando como polímeros neutros [69,120]. Nestas condições, o processo de adsorção é comandado por interacções não iónicas, como

ligações de hidrogénio. Por exemplo, a poli(o-metoxianilina) (POMA) consegue adsorver sobre moléculas de POMA já adsorvidas. Isto deve-se ao facto de as cadeias de polianilina não dopada assumirem uma conformação em novelo, formando agregados na solução [70], o que a faz ocupar um espaço menor no substrato o que facilita a aproximação e acomodação de mais polímero. Em filmes, LbL, de poli(o-metoxianilina) e poli(ácido vinilsulfónico), (POMA/PVS)₁₀/POMA, Sousa [71] mostrou que, o diâmetro médio dos glóbulos na solução e nos filmes adsorvidos aumenta com a concentração de POMA na solução, enquanto que, o número de agregados diminui. Estes resultados, são consistentes com os da adsorção, mostrando que a POMA pode adsorver sobre POMA já adsorvida via ligações de hidrogénio [25,72].

Em suma, os filmes LbL são produzidos por adsorção na interface sólido-líquido, as suas propriedades dependem fortemente dos parâmetros de adsorção, tais como: concentração da solução, pH, temperatura, peso molecular, densidade de carga, tempo e força iónica. A morfologia e a estrutura do filme são governadas por estes parâmetros, além do tipo de substrato e do processo de secagem.

1.4 Contraíções em polielectrólitos

Conforme já foi referido, a força iónica é uma das variáveis condicionantes da adsorção pelo que importa estudar a sua influência.

É sabido que a incorporação de sal em soluções de polielectrólitos, provoca o aumento da espessura de cada camada adsorvida e também melhora a estabilidade e permeabilidade da camada. Usando a técnica de microscopia de força atómica (AFM) *in situ*, Dubas e Schlenoff [73], mostraram que o poli(estireno sulfonado)/poli(cloreto de dimetildialilamónio), (PSS/PDDA), incham quando em soluções contendo sal, sendo que a rugosidade superficial das multicamadas diminui significativamente após o tratamento em soluções de sal. Além disso, o alisamento da superfície é mais rápido em soluções com elevada concentração de sal. As topografias obtidas por microscopia de força atómica nestas amostras, mostraram que a rugosidade média (RMS) diminuiu de $4,0 \pm 0,3$ para $1,0 \pm 0,4$ nm. Em medidas

de rugosidade, obtidas por Féry e colaboradores [74], de filmes de poli(ácido acrílico) e poli(cloreto de alilamina), (PAA/PAH), mostrou-se que concentrações de sal mais elevadas conduzem a valores de rugosidade mais baixos. De facto, filmes preparados em soluções de polielectrólitos de 0,2 M de NaCl e enxaguados com água pura, mostraram maior rugosidade do que os preparados com uma solução de 0,2 M de NaCl e enxaguados com uma solução aquosa de 0,2 M de NaCl. Também em filmes PDDA/PSS, que apresentam uma morfologia com canais pouco profundos McAloney e colaboradores [75], mostraram, que os mesmos podem ser atenuados por incorporação de várias concentrações de sal. Estes autores argumentaram que a coesão em filmes de polielectrólitos, é quebrada com a presença de sal e que o número de ligações quebradas aumenta com a concentração de sal.

Com efeito, a lei da dependência da potência na concentração será esperada para o tempo característico na concentração de sal se for assumido que a:

1. Taxa de formação de novos contactos do polímero é proporcional à taxa na qual os lugares do polímero livre são formados pela presença de iões de sal;
2. Probabilidade de encontrar um ião de sal no volume de segmentos do polímero, segue uma distribuição de Poisson [75].

O tamanho do contraíão ou dopante no caso de polímeros condutores também afecta a morfologia de filmes, preparados com polianilinas. Este assunto foi estudado por Paterno e Mattoso [76] que mediram a rugosidade RMS, em filmes de uma camada de poli(o-etoxianilina) (POEA), adsorvido sobre quartzo a um pH de 3, para diferentes dopantes nomeadamente: ácido clorídrico (HCl), ácido metanosulfónico (MSA), ácido p-tolueno sulfónico (TSA) e ácido 10-canforsulfónico (CSA). Os valores de rugosidade média (RMS) obtidos para estes dopantes, utilizando uma janela de observação de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ de dimensão foram de, respectivamente, 0,8 nm, 0,84 nm, 1,19 nm e 1,72 nm,. Os valores de rugosidade mais elevada para um filme PANi dopado com TSA (ácido p-tolueno sulfónico), foi atribuída a um rearranjo das moléculas do polímero promovido pela difusão de contraíões dopantes do interior, ao longo da cadeia. Foi, também observado que as

estruturas de grão aparecem mais pronunciadas após a dopagem, evidenciando, duma forma geral, uma saliência e um aumento da espessura da superfície.

A incorporação de contraíões foi estimada por Schmitt e colaboradores [77] em 0,5 - 0,8 contraíões por unidade de monómero e Fery e colaboradores [78] mostraram que a concentração de sal influencia a estrutura de filmes LbL de poli(ácido acrílico) (PAA)/poli(cloreto de alilamina) (PAH). Por outro lado, Laurent e Schlenoff [79] não detectaram iões de sal em filmes de PBV/PSS em que o PVB é o poli(dibrometo de butil-viologénio) e o PSS o poli(estireno sulfonado), lavados com água após cada etapa de adsorção, e Sukhorukov e colaboradores [80], afirmaram que os iões de cloro e sódio penetram reversivelmente em filmes camada por camada, de PAH/PSS. Recentemente, Riegler e Essler [81] sugeriram que os filmes LbL, devem conter contraíões para a compensação de carga, visto a estequiometria de carga do polielectrólito não ser exactamente 1:1, o que suporta os resultados experimentais de Schmitt [77] e Fery [78].

1.5 Teoria da condensação de contraíões

O estudo da adsorção de polielectrólitos catiónicos e aniónicos para formação de bicamadas pode ser apoiada em conceitos já bem conhecidos, nomeadamente a teoria de Poisson-Boltzmann. Assim, o potencial de Coulomb a uma distância r de um ião isolado de carga q_i num meio de permissividade $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ é definido por

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r} \quad (1.1)$$

Com $Z_i = \frac{q_i e}{4\pi \varepsilon_r \varepsilon_0}$. O efeito do meio iónico, devido às atracções electrostáticas entre

íões carregados faz com que cada ião positivo fique circundado por vários iões negativos e cada ião negativo fique circundado por vários iões positivos, originando um decaimento do potencial com a distância mais acentuado do que o previsto pela equação 1.1. Para este potencial de Coulomb blindado pode escrever-se

$$\Phi_i = \frac{Z_i}{r} e^{-r/r_D} \quad (1.2)$$

Onde r_D é o chamado comprimento de Debye.

Quando r_D é grande este potencial blindado é virtualmente o mesmo que o potencial não blindado. Quando r_D é pequeno o potencial blindado é muito mais pequeno que o potencial não blindado, mesmo para curtas distâncias.

Para se calcular r_D é necessário conhecer como a densidade de carga do meio iónico ρ_i , carga por unidade de volume, varia com distância ao ião. A densidade de carga e o potencial electrostático estão relacionados pela equação de Poisson, cuja distribuição de carga simétrica esférica é dada por

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Phi_i}{dr} \right) = -\frac{\rho_i}{\epsilon} \quad (1.3)$$

A substituição do potencial blindado resulta na seguinte expressão

$$r_D^2 = -\frac{\epsilon \Phi_i}{\rho_i} \quad (1.4)$$

Para resolver esta equação é necessário relacionar ρ_i e Φ_i . A energia de um ião de carga $z_i e$, a uma distância onde o potencial do ião central i é Φ_i dada por

$$E = z_i e \Phi_i \quad (1.5)$$

De acordo com a distribuição de Boltzmann a razão da concentração c_j de iões, a uma distância r , e a concentração no volume c_j^0 é dada por

$$\frac{c_j}{c_j^0} = e^{-E/k_B T} \quad (1.6)$$

A densidade de carga ρ_i dos iões i a uma distância r será a concentração de cada tipo de ião multiplicado pelas suas cargas

$$\rho_i = c_+ z_+ F + c_- z_- F = c_+^o F z_+ e^{-z_+ e \Phi_i / k_B T} + c_-^o F z_- e^{-z_- e \Phi_i / k_B T} \quad (1.7)$$

Visto que a energia de interacção electrostática média é pequena comparada com $k_B T$, esta última equação pode ser escrita na forma

$$\rho_i = (c_+^o z_+ + c_-^o z_-) F - (c_+^o z_+^2 + c_-^o z_-^2) \left(\frac{F^2 \Phi_i}{RT} \right) + \dots \quad (1.8)$$

Onde $F = eN_a$ e $R = k_B N_a$. O primeiro termo da expressão é zero porque corresponde à densidade de carga no volume da solução uniforme, que é electricamente neutra. Todos os termos não presentes na expressão são considerados sem significado. Em termos da força iónica ter-se-á

$$\rho_i = \frac{2\rho F^2 I \Phi_i}{RT} \quad (1.9)$$

Onde ρ é a densidade da solução e I é a força iónica. Pode-se finalmente relacionar r_D com Φ_i , através da expressão

$$r_D = \left(\frac{\epsilon RT}{2\rho F^2 I} \right)^{1/2} \quad (1.10)$$

Estudos preconizados por Stigter [82], confirmam que a aplicação desta teoria ao caso particular da formação de bicamadas pode originar inconsistências matemáticas.

Para a compreensão dos fenómenos associados à formação de filmes camada-sobre-camada é mais adequada a teoria de condensação de contraíões de Manning [83,84], que surge como resposta às dificuldades matemáticas encontradas na teoria de Poisson-Boltzmann. O modelo proposto por Manning em finais da década de 60

(*The first condensation treatment*, CC1) considera a cadeia do polielectrólito como um cilindro carregado, de espessura finita, ou por uma distribuição linear de cargas, de espessura infinitamente pequena, onde os contraíões se condensam segundo uma função radial δ . Esta primeira teoria de Manning veio posteriormente a ser reavaliada pelo próprio em 1977 [85] (*The second condensation treatment*, CC2). Neste segundo caso, o polielectrólito é modelado por uma sequência de cargas distribuídas linearmente, estando os contraíões uniformemente distribuídos radialmente de acordo com uma função em degrau.

A teoria de Manning assenta em pressupostos matemáticos relativamente simples e tem vindo a revelar-se eficaz na modelação das propriedades coligativas de soluções de polielectrólitos [83-85]. De qualquer forma, a teoria de Manning não é tão abrangente, por exemplo, como a lei de limitação de Debye-Huckel de 1923, que é genericamente aplicada a qualquer solução iónica, e particularmente, no caso deste trabalho, a uma solução de polielectrólito. Esta última distingue claramente os fenómenos a baixas concentrações, dos que ocorrem a elevadas concentrações.

Em virtude da atracção electrostática, catiões e aniões não se distribuem uniformemente em solução, sendo mais provável encontrá-los agregados. Globalmente, a solução é electricamente neutra, mas na vizinhança de qualquer ião há um excesso de contraíões, iões de carga oposta. Numa escala temporal média, os contraíões têm maior probabilidade de estar próximos de qualquer ião. Este tempo médio, numa região esférica na qual os contraíões mais numerosos de carga igual ao ião central, têm uma carga da mesma ordem de grandeza, mas de sinal contrário, à do ião central e denominada atmosfera iónica. A energia e, por conseguinte, o potencial químico de qualquer ião central são reduzidos como resultado da sua interacção electrostática com a sua atmosfera iónica.

A expressão do potencial químico do ião, tendo em conta a actividade que é igual à molalidade com o efeito da carga ($a = m\gamma$) é dada pela expressão

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln a \quad (1.11)$$

Onde o potencial químico total é dado por

$$\mu = \mu^o + RT \ln m + RT \ln \gamma_a \quad (1.12)$$

O primeiro termo desta expressão, $(\mu^o + RT \ln m)$, tem em conta a propriedade de uma espécie neutra e o segundo termo, $(\mu = RT \ln \gamma_a)$, tem em conta o desvio devido à presença de cargas.

Considerando o potencial químico de um catião representado por μ_+ e o potencial de um anião por μ_- , a energia de Gibbs total na solução electricamente neutra é a soma destas duas contribuições molares. Neste caso, a energia de Gibbs de uma solução ideal é dada por

$$G^{id} = \mu_+^{id} + \mu_-^{id} \quad (1.13)$$

Assim, a diminuição de energia surge como resultado entre a diferença da energia de Gibbs G e o valor ideal G^{id} da solução, que pode ser identificado com o termo de actividade médio $\gamma_{a\pm}$, por $RT \ln \gamma_{a\pm}$. Para muito baixas concentrações, o coeficiente de actividade pode ser calculado a partir da lei limite de Debye-Huckel de acordo com a expressão

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (1.14)$$

Onde $A = 0,509$, no caso de soluções aquosas a uma temperatura de $T = 298$ K, com uma densidade da solução de $\rho = 0,0997 \text{ g cm}^{-3}$ e permitividade relativa de $\epsilon_r = 78,54$. Em geral A depende da permitividade relativa e da temperatura, isto é, da característica do solvente e I é a força iónica da solução dada pela expressão

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i \quad (1.15)$$

Onde z_i é a carga eléctrica de um ião i (positiva para catiões e negativa para aniões) e m_i a molalidade de cada ião. A força iónica ocorre sempre que as soluções iónicas estão em causa. A soma estende-se para todos os iões presentes na solução. Para soluções consistindo de dois tipos de iões com molalidades m_+ e m_- , a força iónica é representada pela expressão

$$I = \frac{1}{2} (m_+ z_+^2 + m_- z_-^2) \quad (1.16)$$

De salientar que a força iónica enfatiza as cargas dos iões já que estas aparecem ao quadrado na expressão 1.16.

Para baixas concentrações, quase todas as partículas se podem manifestar, logo a concentração e a actividade são semelhantes. No entanto, quando a concentração aumenta, muitas partículas não se manifestam porque estão a interagir com outras e desta forma a actividade será sempre inferior à concentração.

É a partir desta lei de limitação de Debye-Huckel que Manning assenta a sua investigação, por ser alargada para qualquer solução iónica e, portanto, mais particularmente, para soluções de polielectrólitos.

Da teoria de Debye-Huckel podem extrair-se os efeitos da interacção electrostática entre os iões, depois de estudado o potencial electrostático do sistema, considerando que cada ião é potencialmente influenciado pelas cargas vizinhas. Da lei de limitação de Debye-Huckel pode obter-se o efeito da interacção electrostática em excesso através da energia livre de Helmholtz (F^{ex})

$$\frac{F^{ex}}{Vol. k_B T} = - \left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon_s k_B T} \sum_{i=1}^{\sigma} n_i z_i^2 \right)^{3/2} (12\pi)^{-1} \quad (1.17)$$

Onde $Vol.$ é o volume, e a carga do electrão e ϵ_s a permitividade do solvente puro.

A equação 1.17, é coerente para valores de concentrações relativamente baixos, como podem ser, no limite, os casos de soluções poli-iónicas. Porém, no caso das soluções de polielectrólitos, valores de concentração extremamente baixos

inviabilizam um cálculo rigoroso ou mesmo aproximado da energia livre de Helmholtz.

De acordo com esta limitação, Manning desenvolveu uma formulação e pressupostos que permitem lidar com rigor com soluções de polielectrólitos. Neste estudo é assumido que os iões não adsorvidos pela cadeia dos polielectrólitos (iões móveis), serão orientados para pequenas formações de cargas adsorvidas em pequenos segmentos da cadeia, enquanto que as interacções de grupos de cargas mais distantes serão dependentes da concentração da solução. Por outro lado, uma vez que a estrutura do segmento da cadeia é determinada principalmente pela interacção electrostática repulsiva dos iões, esta assumirá certamente uma configuração de simetria cilíndrica e com uma extensão que pode ser considerada infinitamente longa.

As interacções do poli-ião adsorvido com os iões livres serão também dependentes da densidade de carga total ao longo da cadeia. Assim, se L for a medida do perímetro ou o comprimento da cadeia e se esta suportar P grupos de cargas de valência z_p , então a densidade de cargas distribuídas linearmente, β , será dada por

$$\beta = z_p e \frac{P}{L} \quad (1.18)$$

Para além do pressuposto anterior, Manning propõe ainda que as interacções entre poli-iões possam ser consideradas não relevantes para os cálculos, e que a permissividade eléctrica relativa da equação de Helmholtz possa ser considerada a do solvente.

Nesta teoria definem-se ainda mais dois pressupostos. O primeiro é que se considera sempre que, em soluções diluídas, existirão sempre contraíões condensados no poli-ião suficientes e que baixam o parâmetro de densidade de

carga, $\xi = \frac{(e^2 P)}{\epsilon_s k_B T L}$ [86].

Quando a densidade de carga de um polímero cilíndrico excede um valor crítico da carga de electrão por comprimento de Bjerrum, a atracção electrostática do polímero para os seus contraíões torna-se mais forte de tal forma que uma fracção dos iões

condensados junto ao grupo iónico do polímero reduz efectivamente a sua densidade de carga que volta para o valor crítico. No caso da separação entre duas cargas na qual a interacção electrostática é comparável em magnitude à energia térmica, $k_B T$, o comprimento de Bjerrum é dado por

$$\ell_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (1.19)$$

Onde ϵ_0 é a permissividade dieléctrica no vácuo, ϵ_r constante dieléctrica relativa do meio, e a carga do electrão, k_B constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Foram calculados os comprimentos de Bjerrum para a água, cloreto de sódio e cloreto de potássio à temperatura ambiente, sendo os valores obtidos de 7, 90 e 110 Å, respectivamente.

Relativamente aos iões livres, Manning demonstra no seu trabalho que estes podem ser tratados de acordo com a lei de limitação de Debye-Huckel.

Para os casos de polielectrólitos muito carregados, $\xi > 1$, a instabilidade à volta do poli-ião estará presente se $\xi > 1/z_i$, onde z_i é a valência do ião livre. Como consequência, a quantidade complementar de cargas adsorvidas ao longo da cadeia, $1 - \frac{1}{\xi z_i}$, ficará neutralizada pelos contraíões condensados e, desta forma, a

densidade de cargas é reduzida de ξ para $\frac{1}{z_i}$.

Na segunda teoria da condensação de contraíões, CC2 [85], Manning apresentou algumas alterações ao modelo inicial. O poli-ião é descrito como um vector linear de cargas pontuais, onde os contraíões condensados se dispõem num volume cilíndrico finito, distribuídos segundo uma função em degrau.

A teoria de Manning é utilizada também para explicar o fenómeno da condensação de contraíões em polielectrólitos flexíveis. No entanto, evidências experimentais [87-93] comprovaram que, efectivamente, os polielectrólitos flexíveis de cargas distribuídas uniformemente, não são geometricamente semelhantes a cilindros ocos, mesmo em soluções sem sal, o que pode tornar abusiva a modelação linear de Manning.

Consciente desta limitação Muthukumar [47] desenvolveu uma teoria onde estabelece um modelo de adsorção de contraíões em polielectrólitos flexíveis. Esta teoria considera, não só, a energia livre da cadeia do polielectrólito tal como na teoria de Debye-Huckel, como também a entropia translacional dos contraíões adsorvidos, a correlação entre pares de iões formados após adsorção, a energia de adsorção, a energia translacional dos contraíões não adsorvidos e as flutuações inerentes a interacções entre todos os iões excepto os do polímero. Este último aspecto não foi previsto por Manning [83-85].

A teoria de Muthukumar permite calcular directamente a carga efectiva e a dimensão do polímero. Considere-se uma cadeia de polielectrólito, linear e flexível, com N monómeros. Devido à electroneutralidade da solução, esta contém também N contraíões monovalentes, imersos numa solução de volume Ω . O centro de massa da cadeia é a origem do sistema de coordenadas. Se N_{ca} for o número de contraíões adsorvidos, pode definir-se $\frac{N_{ca}}{N}$ para avaliar a capacidade de adsorção do polielectrólito, pelo que $f = 1 - \frac{N_{ca}}{N}$, designará o grau de ionização do mesmo.

Podem ainda definir-se os parâmetros R_g como o raio de giração do polímero e c_s como a concentração de um sal acrescentado, o qual está completamente dissociado em n_+ contraíões e n_- co-íões ($c_s = n_+/\Omega = n_-/\Omega$). No algoritmo de cálculo da teoria de Muthukumar, f e R_g são calculados através da energia livre do sistema, F , como função de N, Ω, f e c que por seu lado, é o resultado de várias contribuições distintas e autoconsistentes que serão descritas em seguida.

A entropia dos contraíões condensados na estrutura intrínseca do polímero, pode ser definida pela expressão

$$\frac{F_1}{Nk_B T} = f \log f + (1-f) \log(1-f) \quad (1.20)$$

A entropia translacional dos contraíões não condensados e de todos os iões distribuídos no volume Ω (excepto os iões do polímero), pode ser definida pela expressão

$$\frac{F_2}{\Omega k_B T} = (f \rho_m + c_s) \log(f \rho_m + c_s) + c_s \log c_s - (f \rho_m + 2c_s) \quad (1.21)$$

Onde $\rho_m = N/\Omega$ é a densidade de monómeros na solução.

A energia que tem origem nas flutuações das densidades dos contraíões e co-iões não adsorvidos, deriva da teoria de Debye-Huckel, é dada pela expressão

$$\frac{F_3}{\Omega k_B T} = -\frac{1}{3} \sqrt{4\pi} \ell_B^{3/2} (f \rho_m + 2c_s)^{3/2} \quad (1.22)$$

Onde ℓ_B é o comprimento de Bjerrum.

A energia livre resultante da correlação de todos os iões dissociados é também derivada da teoria de Debye-Huckel e assume o valor $-\Omega \kappa^3 / 12\pi$, onde κ , é o comprimento inverso de Debye, dado pela expressão

$$\kappa^2 = 4\pi \ell_B (f \rho_m + 2c_s) \quad (1.23)$$

A energia disponível do par ião-contraíão associada com um contraíão e o seu monómero carregado é: $-e^2 / 4\pi \epsilon_0 \epsilon_\ell d$, onde d é o comprimento do dipolo e ϵ_ℓ é a permitividade local na vizinhança do dipolo. De salientar que esta é uma diferença relativamente à teoria de Manning, que assumia a permitividade da solução.

Definindo o parâmetro $\delta = (\epsilon/\epsilon_\ell)(\ell_m/d)$ que reflecte a diferença entre as constantes dieléctricas, pode definir-se mais uma contribuição de energia livre, dada pela expressão, que define o ganho em energia devido à formação de pares-íão acompanhados de adsorção de contraíões, isto é

$$\frac{F_4}{N k_B T} = -(1-f) \delta \ell_B / \ell_m \quad (1.24)$$

A energia livre da cadeia de polielectrólito flexível é obtida da expressão

$$\frac{F_5}{k_B T} = \frac{3}{2} [\tilde{\ell}_1 - 1 - \log \tilde{\ell}_1] + \frac{4}{3} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} w \sqrt{N} \frac{1}{\tilde{\ell}_1^{3/2}} + 2 \sqrt{\frac{6}{\pi}} f^2 \tilde{\ell}_B \frac{N^{3/2}}{\tilde{\ell}_1^{1/2}} \Theta_0(a) \quad (1.25)$$

Onde $\tilde{\ell}_1 = \ell_1 / \ell_m$ é o quociente entre o factor de expansão efectivo [94] e o comprimento da cadeia, w é o parâmetro de força para todos os efeitos hidrofóbicos a curta distância (excluindo os efeitos de volume) e $\Theta_0(a)$ é dado pela expressão

$$\Theta_0(a) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2}{a^{5/2}} - \frac{1}{a^{3/2}} \right) \exp(a) \operatorname{erfc}(\sqrt{a}) + \frac{1}{3a} + \frac{2}{a^{3/2}} - \frac{\sqrt{\pi}}{a^{5/2}} - \frac{\sqrt{\pi}}{2a^{3/2}} \quad (1.26)$$

Sendo $a = \tilde{\kappa}^2 N \ell_1 / 6$ e $\tilde{\kappa}^2 = 4\pi \tilde{\ell}_B (f \tilde{\rho}_m + 2\tilde{c}_s)$, com $\tilde{\kappa} = \kappa \ell_m$, $\tilde{\rho}_m = \rho_m \ell_m^3$ e $\tilde{c}_s = c_s \ell_m^3$

A partir desta teoria pode aferir-se que o grau de ionização, f , do polielectrólito decai continuamente com o inverso de εT , dependendo significativamente da heterogeneidade da constante dieléctrica local ε_ℓ , ou seja, com δ . Esta conclusão é diferente da postulada por Manning.

Em soluções sem sal, Mukhutumar encontrou uma dependência sigmoideal de f com $1/\varepsilon$, enquanto que Manning considerou que esta dependência é linear. Em soluções salinas a teoria de Mukhutumar indica que a adição de sal com contraíões idênticos aos do sistema implica um aumento do grau de adsorção dos contraíões. Também nestas soluções, a carga do polímero é significativamente afectada por δ , o parâmetro que define as diferenças entre as constantes dieléctricas do meio e as da vizinhança do dipolo.

Pode também concluir-se que f decresce com o aumento da concentração de sal da solução, com o aumento da concentração de monómeros e ainda com o aumento da flexibilidade da cadeia de polielectrólito. O grau de ionização também decresce com a redução da dimensão da cadeia e quando a adsorção de contraíões é significativa, a interacção entre pares de iões torna-se globalmente atractiva e a cadeia diminui de dimensão.

Segundo Mukhutumar, esta teoria pode ser aplicada no caso de contrações multivalentes, de soluções concentradas, de polielectrólitos semi-flexíveis e de polielectrólitos em gel.

CAPÍTULO 2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS

2.1 Nota introdutória

Neste capítulo são descritos os métodos de preparação e caracterização de filmes camada-sobre-camada começando-se pela descrição dos materiais usados, seguindo-se os métodos de preparação e finalmente as técnicas utilizadas para a sua caracterização. De entre as técnicas usadas para a sua de caracterização destacam-se a espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS), a difracção de raios X (XRD), a espectroscopia de ultravioleta do vácuo (VUV), a espectroscopia de absorção na região do visível, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, a perfilometria, a condutividade eléctrica em corrente contínua (DC) e alterna (AC), a microscopia de força atómica (AFM) e a medição de ângulos de contacto.

2.2 Materiais

Nesta secção são descritos os materiais utilizados na produção dos filmes camada-sobre-camada, obtidos a partir de soluções de polielectrólitos catiónicos e aniónicos. Os polielectrólitos catiónicos utilizados, foram a poli(o-metoxianilina) (POMA) e o poli(cloreto de alilamina) (PAH), e os aniónicos, o poli(ácido vinilsulfónico) (PVS) e o poli(estireno sulfonado) (PSS).

As concentrações dos polielectrólitos foram determinadas tendo como base o peso molecular de uma unidade de repetição. Exceptuando a poli(o-metoxianilina) que foi sintetizada, todos os outros polielectrólitos foram fornecidos pela Aldrich [95].

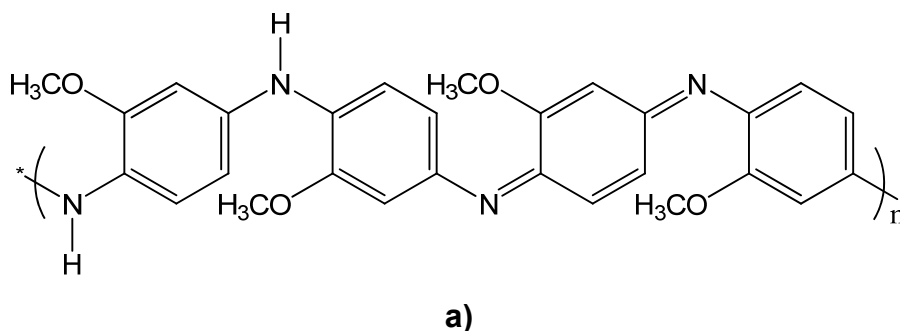
2.2.1. Polielectrólitos catiónicos

São descritas seguidamente as principais características dos polielectrólitos catiónicos utilizados na preparação dos filmes estudados neste trabalho.

2.2.2. A poli(o-metoxianilina)

A poli(o-metoxianilina) (POMA) na forma protonada ou dopada, de baixa massa molecular, utilizada neste trabalho foi sintetizada usando a rota de síntese desenvolvida por Mattoso e colaboradores [96-99] a partir da o-anisidina (ou o-metoxianilina) previamente destilada para garantir a respectiva pureza, pois este composto deteriora-se facilmente. De acordo com o protocolo de síntese acima referido a o-anisidina (ou o-metoxianilina) (56 mL) é diluída em 600 mL de solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 1 M, que se encontra a 0°C, e o oxidante persulfato de amónio (23,04 g) é diluído em 400 mL de uma solução aquosa de HCl 1 M, a 0°C. Quando estas duas soluções se encontram novamente a 0°C, juntam-se e agita-se a solução assim obtida, durante 4 horas, mantendo-a a 0°C. Decorridas as 4 horas, a solução é filtrada e o pó depositado em papel de filtro, é lavado com solução de HCl 1M até que nenhum resíduo seja transportado. O pó obtido, a poli(o-metoxianilina), é então colocado em vácuo primário durante cerca de 48 horas, com a finalidade de secar.

A poli(o-metoxianilina) (POMA) é um polímero que nos seus estados de semi-oxidação, se apresenta como base de esmeraldina (forma desprotonada) e como sal de esmeraldina (forma protonada). A estrutura molecular destas duas formas da POMA, encontra-se representada na figura 2.1 a) e b).



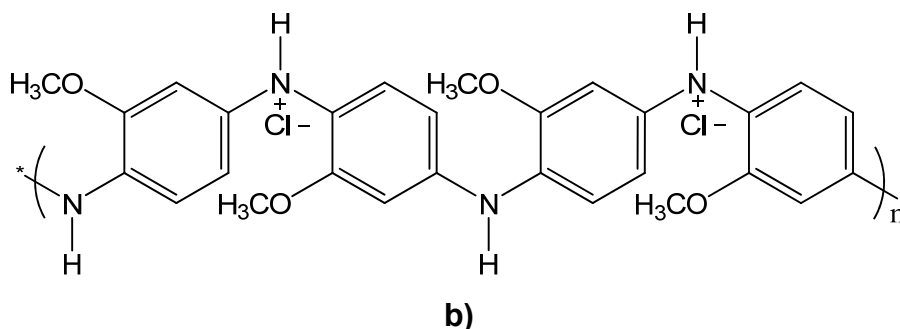


Figura 2.1 Esquema da estrutura molecular da poli(o-metoxianilina): **a)** base de esmeraldina (desprotonada); **b)** sal de esmeraldina (protonada).

A POMA na sua forma de base de esmeraldina, pode ser protonada quando colocada num meio ácido, ($\text{pH} < 5$), podendo a sua condutividade eléctrica, nestas condições, ser aumentada até 11 ordens de grandeza, tornando-se num condutor eléctrico [69,96,97 100-102]. Na forma de sal de esmeraldina, é solúvel na água, podendo ser utilizado como um polieletrólito catiónico, com a sua carga eléctrica fortemente dependente do pH da solução, sendo por isso considerado um polieletrólito fraco.

As soluções de POMA, são preparadas dissolvendo-se 0,0615 g do polímero em 1 mL de acetonitrilo, e juntando-se água pura fornecida por um sistema Millipore (Milli-Q Millipore GmbH), na proporção de 1:49 mL, ficando a solução durante cerca de 1 hora sujeita a um processo de agitação, de modo a ficar mais homogénea. A solução é depois mantida em repouso durante cerca de 2 horas, filtrando-se de seguida com um filtro cerâmico com uma porosidade de 25 a 50 μm , retendo o polímero insolúvel e obtendo-se assim a solução de POMA pretendida. As concentrações de POMA assim obtidas são da ordem de 0,6 g/L, sendo o $\text{pH} = 3$. Este resultado está de acordo com a literatura [103], evidenciando que a POMA apresenta as duas conformações numa proporção de 1:1 e, portanto mostra uma semi-protonação. As soluções com concentrações menores são obtidas diluindo-se a solução inicial com uma solução ácida de $\text{HCl } 10^{-3} \text{ M}$.

Os espectros de absorção óptica destas soluções aquosas com $\text{pH} = 3$, mostram a existência de bandas centradas a cerca de 1,5 eV e 2,8 eV, que estão associadas a excitações das espécies polarónicas e, indicam que a POMA se encontra na forma condutora [103].

A poli(o-metoxianilina) não é completamente solúvel em soluções de acetonitrilo e água, ficando grande parte deste polielectrólito no filtro, facto que torna difícil conhecer a concentração de cada solução. Para se estimar as concentrações das soluções de POMA foi utilizada a calibração obtida por Raposo [99] que relaciona a absorvância a 475 nm com a concentração de soluções aquosas de POMA conhecidas. De salientar que o espectro de UV-visível da POMA é dependente do grau de protonação das moléculas sendo que a POMA a este comprimento de onda (475 nm) apresenta um ponto isobéstico [104,105], e, portanto neste ponto a absorvância é proporcional à quantidade de massa de POMA, mesmo que esta se encontre em diferentes estados de protonação.

O requisito estrutural mais importante que um polímero deve possuir para ser condutor, é o da cadeia polimérica ser conjugada, isto é, constituída por ligações duplas e simples, alternadas ao longo da cadeia principal, contendo electrões π , os quais se deslocam ao longo da mesma cadeia [106]. A cadeia polimérica conjugada oferece uma maior rigidez da estrutura molecular, diminui a solubilidade do polímero e confere-lhe temperaturas de fusão elevadas [107].

A polianilina (PAni) e polímeros derivados da anilina, cuja estrutura química se encontra representada na figura 2.2, receberam nos últimos anos grande atenção, pela sua estabilidade química em condições ambientais, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo e propriedades únicas [44,108]. Constituem uma nova classe de polímeros que pode ser dopada por protonação [106], isto é, sem que ocorra alteração no número de electrões (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. O grau de protonação da base de esmeraldina, depende do grau de oxidação com que o polímero foi sintetizado e do pH da solução dopante [44,109,110].

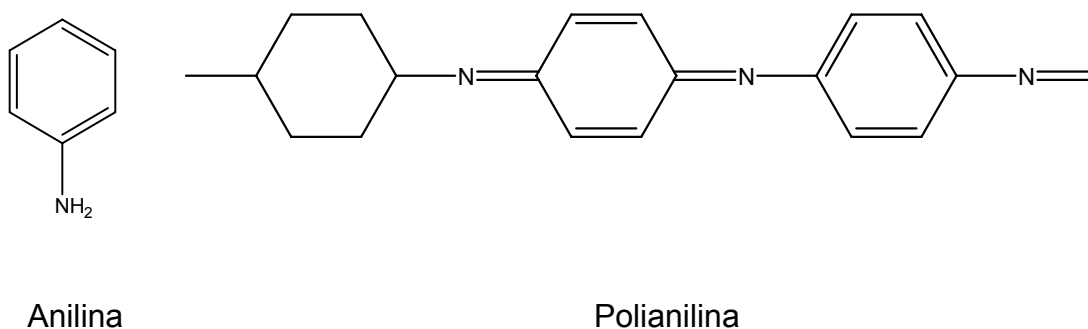


Figura 2.2 Esquema da estrutura molecular da anilina e da polianilina.

A polianilina pode ocorrer em diferentes estados de oxidação, dos quais a forma esmeraldina, 50% oxidada, é a mais estável. A forma base esmeraldina (isolante) do polímero pode reagir com ácidos (HCl) resultando na forma sal esmeraldina (condutora). Assim, os azotos do tipo imina destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, para se obter o polímero na forma de sal (forma dopada). O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual a polianilina alcança os maiores valores de condutividade. Além da elevada condutividade eléctrica, que pode alcançar valores da ordem de 10^2 S.cm^{-1} , outra propriedade interessante da polianilina é exibir diferentes colorações em diferentes condições de pH ou do potencial eléctrico [111].

Parte da condutividade das polianilinas deve-se, também à presença de moléculas de água adsorvidas nos filmes [112-115]. De acordo com Chiang e colaboradores [113], as moléculas de água adsorvidas solvatam os iões de Cl^- e reduzem a interacção electrostática entre a carga positiva da cadeia e os aniões, o que conduz a um aumento da deslocalização da carga do *spin* na cadeia do polímero. Medidas de condutividade alterna realizadas por Javadi e colaboradores, em função da atmosfera circundante, revelaram que a humidade ambiente faz baixar a barreira de energia entre as regiões altamente protonadas [113]. De facto, de acordo com Lubentsov e colaboradores [116], as moléculas de água interagem com os grupos amina e imina e a energia de ligação destas moléculas com as moléculas de água é de cerca de $5 \pm 1 \text{ kcal/mol}$, o que indica pontes de hidrogénio, tendo sido verificado por aqueles autores que é muito difícil remover estas moléculas de água ligadas. Segundo Angelopoulos e colaboradores [115], as moléculas de água fazem o transporte de carga entre as cadeias. A partir de estudos termogravimétricos e de calorimetria, Matveeva e colaboradores [117] concluíram que a água residual adsorvida nas polianilinas, nas formas de sal e de base esmeraldina, pode corresponder a processos, de adsorção reversíveis e irreversíveis. Parte das moléculas podem ser facilmente removidas por um fluxo de azoto à temperatura ambiente, enquanto que outras necessitam de uma temperatura entre 70 a 150° C , para serem removidas o que corresponde uma energia de ligação de $15\text{-}18 \text{ kcal/mol}$. Este comportamento, foi também associado à ligação das moléculas de água aos grupos imina do polímero [117]. A influência da humidade no comportamento da

polianilina, foi também estudada por Kahol e colaboradores [118], tendo para tal sido realizadas medidas de ressonância electrónica de *spin*. As regiões protonadas e altamente ordenadas, ilhas metálicas, são rodeadas por regiões amorfas e menos protonadas (regiões de fronteira). Conclui-se que, no caso das amostras secas as ilhas metálicas apresentam polarões deslocalizados, enquanto que as regiões fronteira apresentam polarões parcialmente localizados. No caso de amostras com humidade, tanto as ilhas como as regiões fronteira apresentam polarões deslocalizados. Verificou-se ainda que amostras secas, isto é, que estiveram em vácuo, continuam a apresentar água adsorvida. Esse facto foi também observado em amostras de POMA/PVS, para as quais os espectros de infravermelho apresentam uma banda que evidencia a presença de moléculas de água. As moléculas de água são mais fortemente adsorvidas na parte carregada positivamente, tal como já tinha sido referenciado [117]. Assim, a ligação da água adsorvida é muito mais forte para os polarões localizados, do que para os deslocalizados. Verificou-se ainda, que a interacção da molécula de água com o polarão é mais forte do que com a molécula de oxigénio. O aumento da condutividade associado à presença de moléculas de água foi atribuído ao aumento do tamanho das ilhas metálicas [118].

2.2.2.1 O poli(cloreto de alilamina)

O poli(cloreto de alilamina) (PAH), utilizado neste trabalho como polielectrólito catiónico, possui um peso molecular médio (M_w) entre 50,000-65,000 g/mol. Apresenta uma estrutura molecular, representada na figura 2.3. O seu monómero, possui um grupo iónico NH_3^+ , ligado a um contraíão Cl^- . Foram preparadas soluções com uma concentração monomérica de 10^{-2} M, tendo para tal sido dissolvidas 0,02336 gramas por cada litro de solução.

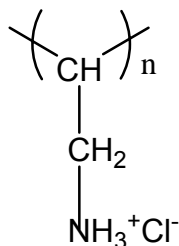


Figura 2.3 Esquema da estrutura molecular do poli(cloreto de alilamina) (PAH).

Como a interacção dos contraíões com os grupos ionizados está dependente da distância entre os grupos ionizados, calcularam-se as distâncias entre os átomos de azoto para 2, 3 e 4 monómeros deste polielectrólito catiónico. Como num filme existem N monómeros os cálculos foram realizados considerando apenas 4 monómeros. Para estes dois métodos foi utilizado o programa *HYPERCHEM*. Para $N = 2$, $N = 3$, $N = 4$ nota-se a tendência da cadeia polimérica enrolar segundo o eixo de propagação de polímero com 4,5 Å e 6 Å de distância entre átomos de azoto para todas as opções de número de monómeros, cálculos feitos por dinâmica molecular com 1000 ciclos, sem solvente, no programa *HYPERCHEM*. Deve salientar-se que estes cálculos foram realizados, considerando a molécula no estado gasoso [119].

2.2.3. Polielectrólitos aniónicos

São descritas de seguida as principais características dos polielectrólitos aniónicos utilizados na preparação dos filmes estudados neste trabalho.

2.2.3.1 O poli(ácido vinilsulfónico)

O poli(ácido vinisulfónico) (PVS) é um polielectrólito aniónico. O seu monómero possui um grupo sulfónico ligado a um contraíão Na^+ conforme ilustrado no esquema molecular da figura 2.4. Este poliácido foi o escolhido porque sendo protonador das polianilinas em solução aquosa, é possível com ele obterem-se camadas alternadas, com polímero condutor.

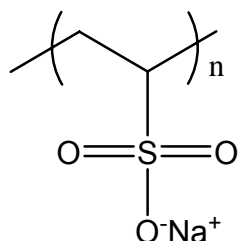


Figura 2.4 Esquema da estrutura molecular do poli(ácido vinilsulfônico) (PVS).

Na preparação de filmes camada sobre camada com este polieletrólito, a solução de PVS foi diluída com água Milli-Q na proporção de 82 μL de solução aquosa de PVS e 20 mL de água Milli-Q, de modo a que a concentração monomérica utilizada fosse de 10^{-2} M. O pH foi ajustado a 3 com uma solução aquosa de HCl de 1 M.

2.2.3.2 O poli(estireno sulfonado)

O poli(estireno sulfonado) (PSS), polieletrólito aniônico, possui um peso molecular médio (M_w) de 70,000 g/mol. A sua estrutura molecular encontra-se representada na figura 2.5, onde se pode verificar que o seu monómero, possui um grupo iónico SO_3^- , ligado a um contraíão Na^+ . Foram preparadas soluções deste polieletrólito com uma concentração monomérica de 10^{-2} M, tendo para esse fim sido dissolvidas 0,0395 gramas por cada litro de solução.

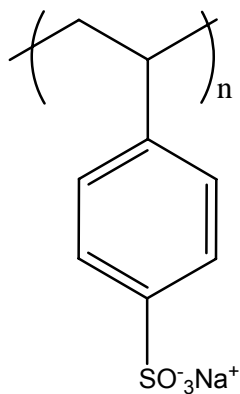


Figura 2.5 Esquema da estrutura molecular do poli(estireno sulfonado) (PSS).

O espectro de absorção na região do UV-visível de uma solução de PSS, encontra-se representado na figura 2.6. Nele pode observar-se uma banda de absorção centrada a 225 nm.

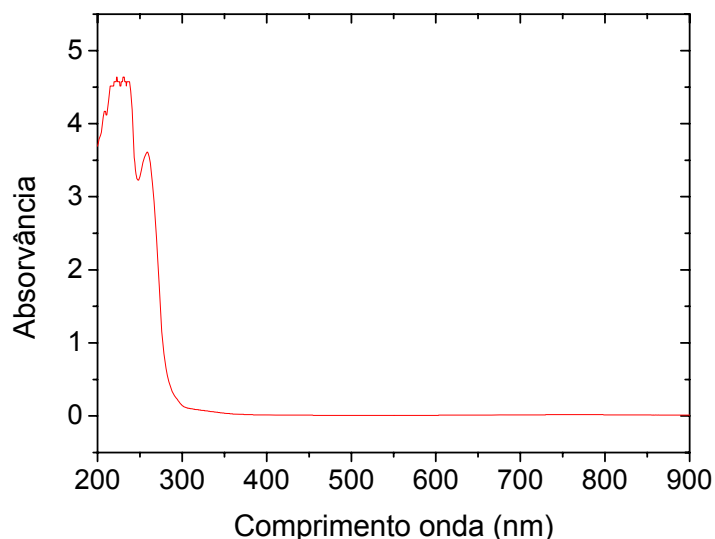


Figura 2.6 Espectro de absorção do UV-visível de uma solução do polieletrólito aniónico (PSS).

Calculou-se também as distâncias entre átomos de enxofre para 2, 3 e 4 monómeros deste polieletrólito aniónico, sendo os cálculos realizados considerando apenas 4 monómeros. Foi feita a optimização de estruturas pelo método semi-empírico, estado gasoso, sem solvente, o que deu uma estrutura aberta para o PSS ($N = 4$) de cerca de 12 Å e 15 Å de distância entre os átomos de enxofre. Foi repetido o mesmo cálculo por dinâmica molecular com 1000 ciclos e obtiveram-se também as distâncias entre os mesmos átomos de enxofre de 12 Å e 15 Å. Para estes dois métodos foi utilizado o programa *HYPERCHEM*.

Calcularam-se estruturas e energias correndo o programa *GAUSSIAN* num cluster de PCs, usando a teoria *Hartree-Fock*, numa base *3-21G**. Adicionaram-se contraíões de sódio e a molécula foi solvatada com água, usando um modelo de solvatação de Onsager, que forma uma cavidade esférica onde se situa a molécula. Este modelo é o mais simples e é indicado para moléculas esféricas (moléculas de água todas à mesma distância da molécula solvatada). Foi usado o modelo de solvatação *Polarizable Continuum Model (PCM)* que é o mais fidedigno mas que não

ofereceu resultados convergentes. Este último modelo forma uma cavidade mais elipsóide de modo a se ajustar à forma de uma molécula mais alongada, que é o caso do PSS com $N = 4$. Utilizando o programa *GAUSSIAN* obtiveram-se 12 Å e 13 Å de distância entre átomos de enxofre.

Em ambos os cálculos com os programas *GAUSSIAN* e *HYPERCHEM* obteve-se uma segunda estrutura não aberta, mas em que os átomos de enxofre se encontram alternadamente para um lado ou para outro da cadeia de propagação do polímero. No caso do programa *HYPERCHEM* isso só se observou para o PSS com $N=3$. Esta configuração alternada parece mais lógica para a propagação do polímero para N elevados. A distância calculada entre átomos consecutivos de enxofre do mesmo lado da cadeia polimérica foi de 5,6 Å, enquanto que a distância calculada entre átomos de enxofre que se encontram cada um do seu lado da cadeia foi de 12 Å. Estes resultados foram obtidos pelos programas *GAUSSIAN* e *HYPERCHEM*. O programa *GAUSSIAN* mede a energia desta cadeia alternada como cerca de 111 kcal/mol mais baixa do que a cadeia aberta, provando que a configuração alternada é bem mais estável do que a configuração aberta.

Foram também realizados cálculos para $N = 2$ e $N = 3$ em cadeia aberta no programa *HYPERCHEM* sendo as distâncias entre átomos de enxofre de 12 Å e 15 Å.

Todos estes cálculos foram realizados usando a teoria Hartree-Fock com o pacote de software do programa *GAUSSIAN 03* [119].

2.2.4. Substratos

Foram utilizados diversos substratos para a fabricação de filmes, de acordo com a adequação à técnica espectroscópica de caracterização utilizada. Na tabela 2.1, encontram-se as características físicas principais dos substratos utilizados.

Tabela 2.1 Características físicas dos substratos utilizados na preparação dos filmes

Tipo de Substrato	Dimensões (mm)	Região transmissão (nm)	Densidade (Kg/m ³)	Dureza (escala Mohs)	Condutividade eléctrica (m ⁻¹ Ω ⁻¹)	Técnica utilizada
Vidro BK7	35×13×1	330 a 2100	2510	6,9		UV-Vis
Alumínio	14×14×1		2968	2,75	$37,7 \times 10^6$	XPS
Silício	10×10×1		2330	6,5	$2,52 \times 10^{-4}$	AFM
Fluoreto de calcio	Φ 25×2	130 a 10µm	3180	4,0		VUV

Os substratos de vidro e silício foram previamente lavados com detergente, enxaguados com água pura e submetidos a um processo de hidrofilição, com o fim de se obter uma superfície rica em grupos OH⁻ e conferindo-lhes uma característica altamente polar. Este método consiste das seguintes etapas:

1. Mergulhar os substratos numa solução de H₂SO₄/H₂O₂ na razão de 7:3 durante cerca de 30 minutos.
2. Mergulhar os substratos numa solução de água pura, H₂O₂ e NH₄OH a 0,1 molar, na razão 5:1:1, durante 30 minutos numa tina de ultra-sons.

Os substratos de fluoreto de cálcio foram tratados só até à primeira etapa, inclusive. Os substratos de alumínio foram lavados, previamente, com acetona.

Todos os substratos utilizados, depois de sujeitos a todas as operações de limpeza foram lavados com água pura e secos posteriormente, com um fluxo de azoto.

2.3 Preparação de filmes automontados

Seguidamente descrevem-se, os métodos usados na preparação dos filmes camada-sobre-camada sobre substratos sólidos.

2.3.1. Metodologia

A preparação de filmes automontados consiste na adsorção alternada de polielectrólitos de carga eléctrica oposta sobre substratos sólidos. Na figura 2.7 encontra-se representada esquematicamente a metodologia utilizada na produção de uma bicamada. O substrato é imerso na solução do polielectrólito catiónico durante um determinado intervalo de tempo permitindo que uma camada de polielectrólito seja adsorvida na superfície do substrato. O substrato já com uma camada adsorvida é então enxaguado numa solução de lavagem para retirar as cadeias que não foram adsorvidas, sendo possível secar ou não a camada adsorvida antes de se continuar o processo de fabricação do filme. Seguidamente, o substrato é imerso na solução de polielectrólito aniónico, sendo adsorvida uma nova camada, passando-se de seguida o substrato mais uma vez numa solução de lavagem, onde é enxaguado, finda esta sequência tem-se formada uma bicamada. Novamente aqui pode haver secagem ou não. A repetição desta sequência permite a obtenção de filmes finos compostos com tantas camadas quantas as que se pretendam.

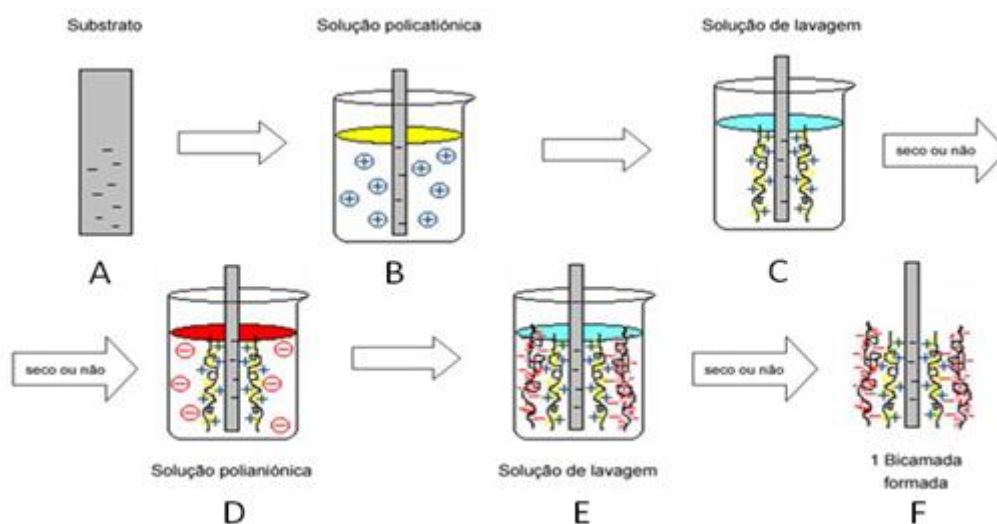


Figura 2.7 Crescimento de uma bicamada de um filme automontado, utilizando a técnica camada-sobre-camada (LbL): A - substrato carregado negativamente; B – substrato imerso na solução catiónica; C – substrato lavado numa solução com o mesmo pH das soluções poliméricas; D – substrato imerso na solução aniónica; E - substrato lavado numa solução com o mesmo pH das soluções poliméricas; F – substrato com uma bicamada formada.

As principais vantagens desta técnica são o facto de os processos de adsorção serem independentes do tamanho e da topologia do substrato e, a espessura dos filmes aumentar linearmente com o número de bicamadas [7,8,120]. Por outro lado, a construção de heteroestruturas moleculares a partir de diferentes moléculas com diferentes funcionalidades é outra grande vantagem desta técnica.

Na figura 2.8 encontram-se esquematicamente representadas duas bicamadas adsorvidas sequencialmente sobre um substrato, realçando as camadas policatiónicas, a vermelho, e as camadas polianiónicas, a azul. O substrato está neste caso, carregado negativamente.

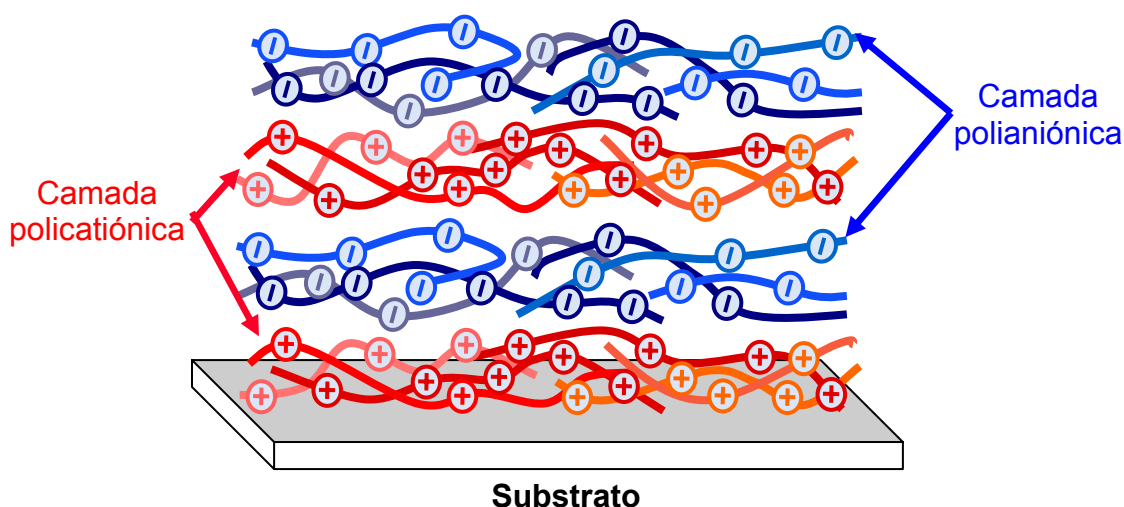


Figura 2.8 Representação esquemática de 2 bicamadas (4 camadas) adsorvidas de um filme camada-sobre-camada.

2.3.2. Preparação dos filmes

Neste sub-capítulo é descrita a preparação dos filmes automontados, para posteriormente serem caracterizados.

2.3.2.1 Filmes de polielectrólitos comuns

Os filmes automontados, camada-sobre-camada, são preparados a partir de soluções aquosas dos polielectrólitos, com concentrações de 10^{-2} M e, diferentes concentrações de cloreto de sódio (NaCl). Para concentrações de sal utilizadas no intervalo entre 0 M a 0,5 M, com incrementos de 0,05, foram efectuadas várias pesagens dos polielectrólitos, PAH e PSS. Para uma concentração de 0 M, os valores obtidos foram de 0,02336 g/L e 0,0395 g/L, respectivamente, de PAH e PSS, que se mantêm as mesmas para as diferentes concentrações. Por outro lado a quantidade de NaCl adicionada a cada um dos polielectrólitos varia linearmente com a concentração. Para facilitar a solubilização, os balões volumétricos com as soluções são colocados numa tina de ultrasons durante cerca de 15 minutos.

Para as medidas de XPS, foram preparados vários filmes de PAH/PSS, sendo os mesmos adsorvidos em substratos de alumínio com as dimensões de 14×14 mm². Os substratos foram primeiramente lavados com água pura e de seguida secos com um fluxo de azoto. Com a finalidade de manter o polielectrólito catiónico, PAH, carregado electricamente, as soluções foram obtidas de água pura, resultando num pH de aproximadamente 5. Algumas amostras foram secas, e deixadas à temperatura ambiente, durante alguns minutos, depois da adsorção de cada camada, sendo estas designadas de amostras secas, enquanto que as outras, que não foram secas entre a adsorção de cada camada, são designadas de amostras molhadas. A secagem à atmosfera ambiente foi escolhida em face dos resultados obtidos por De Sousa e colaboradores [46] nos quais se constatou que as superfícies são mais homogêneas e as quantidades adsorvidas mais elevadas quando os filmes são secos à atmosfera ambiente, do que quando são secos, com um fluxo de azoto. Todas as soluções aquosas são preparadas com água pura, com uma resistividade de 18,2 MΩ.cm, fornecida por um sistema *Millipore(Milli-Q, Millipore GmbH)*.

2.3.2.2 Filmes de poli(o-metoxianilina)

A poli(o-metoxianilina) (POMA) é um polielectrólito catiónico, pelo que pode formar um filme camada-sobre-camada, com um polielectrólito aniónico.

Foram assim preparados filmes de POMA/PSS, com concentrações de 0 M e 1 M de NaCl. As soluções de POMA foram preparadas dissolvendo-se o polímero (0,051 g) em acetonitrilo (1ml) e juntando-se água pura, na proporção de 1ml:49ml, após o que a solução ficou sujeita a agitação durante cerca de 1 hora. Os filmes depois deste último procedimento, foram mergulhados nos respectivos polielectrólitos e enxaguados em soluções aquosas de ácido clorídrico a 10^{-3} M, a um pH de 3. O tempo de adsorção de cada camada foi de 3 minutos, sendo os substratos utilizados de vidro óptico do tipo BK7. O facto de a POMA apresentar absorção na região do visível torna a espectrofotometria do visível uma técnica adequada para se estudar a adsorção da POMA.

As soluções aquosas para as várias concentrações de sal, por exemplo, em filmes POMA/PSS e POMA/PVS, foram feitas adicionando-se ao polielectrólito aniónico, a quantidade de sal pretendida. A solução de lavagem foi de HCl 10^{-3} M com um pH de 3, sendo o tempo de adsorção constante de 3 minutos para cada camada adsorvida. O método de produção de filmes POMA, foi igual ao utilizado para os polielectrólitos comuns PAH e PSS, já referido em 2.3.1, e que consiste na adsorção alternada de polielectrólitos de carga eléctrica oposta sobre substratos sólidos.

Todas as soluções aquosas são preparadas com água pura.

2.4 Técnicas de caracterização dos filmes automontados

Neste sub-capítulo são descritas as técnicas de caracterização utilizadas para o estudo dos filmes automontados usados neste trabalho.

2.4.1. Espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS), também conhecida como espectroscopia electrónica para análise química (ESCA) é uma técnica de análise de superfícies que permite analisar uma região entre as 10 e as 20 primeiras camadas atómicas da superfície. Fornece também informação sobre a composição atómica, permitindo a identificação dos elementos, estado químico e número de coordenação dos átomos situados na superfície. O princípio de funcionamento baseia-se no efeito fotoeléctrico, que tem por base a remoção de um electrão de um átomo ou de uma molécula, como resultado da interacção com um fotão de energia $h\nu$ de acordo com a reacção



Um electrão com uma energia de ligação E_b ao absorver energia do fotão $h\nu$, irá emergir com uma energia cinética de $h\nu - E_b$. A figura 2.9 representa esquematicamente o espectrómetro de fotoelectrões de raios X.

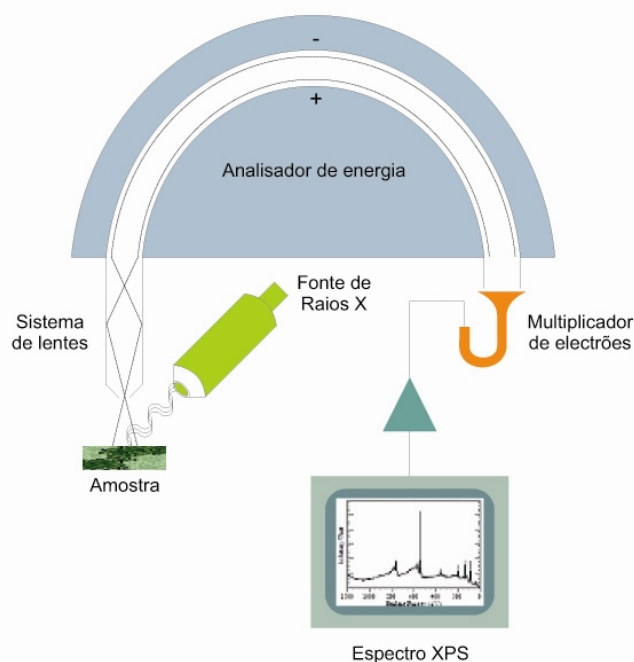


Figura 2.9 Esquema de um espectrómetro de raio X (XPS). O porta amostra, normalmente pode ter movimentos de translação segundo x, y ou z, e um movimento de rotação em torno de y [121].

Nesta técnica, a radiação não monocromática que incide na amostra, leva à ejeção de electrões característicos, vulgarmente designados por fotoelectrões, dos elementos presentes na amostra, electrões estes que entram no sector electrostático do espectrómetro com um dado ângulo. O sistema é constituído por três lentes electrostáticas que focam e retardam o feixe de fotoelectrões para uma dada energia de passagem. Este espectrómetro pode operar nos dois modos seguintes:

a) Modo *FAT* (*Fixed Analyser Transmission*), os electrões são acelerados ou retardados de modo a passem sempre com a mesma energia. Este modo tem a vantagem de a resolução do analisador ser constante em todo o intervalo de energia analisado.

b) Modo *FRR* (*Fixed Retarding Ratio*) e nesta opção a energia dos electrões é reduzida por um factor escolhido. A análise de energia é efectuada pela variação dos potenciais. Neste modo a resolução decresce com a energia mas a transmissão aumenta. Existem várias opções para o factor de redução de energia. Quanto maior a redução de energia maior a resolução e menor a transmissão.

As energias cinéticas dos fotoelectrões são discriminadas por um analisador de energia hemisférico, designado por *Concentric Hemispherical Analyser*. (*CHA*). A detecção é feita por multiplicadores de electrões, do tipo canaltrão, sendo o sinal amplificado, tratado e analisado [122].

O espectrómetro de XPS utilizado foi um *XSAM800* (*Kratos*), do Centro de Química-Física Molecular, Complexo Interdisciplinar, Instituto Superior Técnico, operado no modo *FAT*, com uma fonte de ânodo duplo, um coberto de magnésio e o outro de alumínio que emitem fotões, respectivamente, com 1253,6 eV (Mg K α) e 1486,6 eV (Al K α). A corrente e a tensão usadas foram 10 mA e 13 kV. As amostras foram analisadas à temperatura ambiente, em ultra-alto vácuo, a pressões da ordem de 10^{-7} Pa. Todas as amostras foram analisadas na sua parte central, numa área de 1×3 mm², a um ângulo de 0° relativamente à normal à superfície da amostra, usando o modo de alta amplificação. Pelo menos duas amostras foram analisadas para cada condição de preparação. Os espectros foram adquiridos com uma *Sun SPARC Station 4*, equipada com o programa *Vision* (*Kratos*) [122], usando um passo de

varrimento de 0,1 eV. Os satélites da fonte de raios X, foram subtraídos. O ajuste dos picos experimentais foi feito com curvas do tipo pseudo *Voigt* (*Gaussiana e Lorentziana*) usando um algoritmo não-linear que tem como base o método dos mínimos desvios quadrados. A linha de base subtraída foi do tipo *Shirley* ou linear. Não foi usada compensação de carga (*flood gun*). As energias de ligação (E_b) para as amostras analisadas, foram correctamente corrigidas, tendo como referência a energia de ligação do carbono C 1s, igual a 285 eV [123]. Nas quantificações, foram usados factores de sensibilidade de 0,66 para o oxigénio, O 1s, 0,25 para o carbono, C 1s, 0,42 para o azoto, N 1s, 0,54 para o enxofre, S 2p, 2,3 para o sódio, Na 1s, 0,73 para o cloro, Cl 2p e 0,21 para o alumínio, Al 2s, como foi descrito por [39]. Deve salientar-se, que a fonte principal de incerteza na quantificação de um espectro adquirido por XPS advém da definição da linha de base. Esta incerteza depende do número de contagens no pico N_c (incerteza relativa $\approx \frac{1}{\sqrt{N_c}}$), que é representado em todas as figuras como barras de incerteza.

2.4.2. Difracção de raios X

Na difracção de raios X, um feixe electromagnético com comprimento de onda da ordem do espaçamento interatómico, incide no material a estudar, resultando em radiação difractada da amostra para os diferentes ângulos que é medida.

A relação entre o comprimento de onda (λ) da radiação incidente e o espaço interplanar da família de planos responsáveis pelo fenómeno de difracção é dado pela lei de Bragg

$$n_i \lambda = d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

Sendo n_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) a ordem de difracção, θ o ângulo que o feixe difractado faz com a família dos planos $\{h, k, l\}$ e d_{hkl} a distância interplanar.

Os difractogramas obtidos foram colectados à temperatura ambiente num aparelho *AXS Bruker* de ânodo rotativo, operado a 30 kV/100 mA, num difractómetro *D5000*

com um porta amostras *Eurelian* e usando a radiação $CuK\alpha$. Este equipamento pertence ao CENIMAT da FCT/UNL.

2.4.3. Ultravioleta do vácuo

Neste sub-capítulo descreve-se a infraestrutura utilizada para o estudo da espectroscopia de estados electrónicos por foto-absorção usando radiação sincrotrão. A interacção da radiação ultra-violeta e visível com sistemas moleculares é importante para caracterizar os estados electrónicos. A gama de energia dos fótons utilizada, foi de 3 a 10 eV. Estas energias são susceptíveis de causar excitação electrónica e, dependendo do sistema molecular, também provocar a ionização. A região de comprimentos de onda de ultra-violeta do vácuo (*VUV – Vacuum UltraViolet*) refere-se à radiação do espectro electromagnético abaixo de 200 nm (6,2 eV) até 100 nm (12,4 eV).

A radiação sincrotrão (RS) caracteriza-se pela intensidade elevada, colimada, pode ser altamente polarizada e permite resolução espectral elevada. A alta intensidade e espaço espectral amplo, quando combinado com outras propriedades, tal como o controlo de polarização e de colimação fazem da radiação sincrotrão uma ferramenta muito poderosa, em áreas tão diversas como a Física, Materiais, Química, Biologia, Medicina, entre outras.

Para o estudo em causa, recorreu-se à linha de feixe *UV1*, do acelerador *ASTRID* (*Aarhus STorage Ring Denmark*) [124], do *Institute For Storage Ring Facilities*, da Universidade de Aarhus, Dinamarca, sendo caracterizados os filmes camada-sobre-camada, depositados sobre substratos de fluoreto de cálcio.

A gama de energia utilizada foi de 3 a 10 eV, a que correspondem os comprimentos de onda, respectivamente, de 350 nm e 120 nm.

Na figura 2.10 encontra-se representado esquematicamente o acelerador sincrotrão *ASTRID*. A radiação sincrotrão é produzida pela desaceleração de um feixe de electrões quando é forçado a efectuar uma trajectória curva num dos magnetos de deflexão do acelerador, bem como em outros dispositivos tais como os onduladores.

A radiação emitida como resultado desta desaceleração dos electrões dá origem à emissão de radiação sincrotrão numa vasta gama de comprimentos de onda.

A linha de feixe *UV1*, esquematizada na figura 2.10, foi projectada para operar num intervalo de comprimentos de onda entre 110 nm (11,27 eV) e 350 nm (3,54 eV) e tem a capacidade de fornecer um fluxo típico de 2×10^{11} fotões s^{-1} . Na tabela 2.2 são indicadas as especificações principais de feixe *UV1*.

Tabela 2.2 Especificações do feixe da linha *UV1* do acelerador *ASTRID*

Óptica	Raio maior (m)	Raio menor (m)	Área activa do feixe (mm ²)	Intervalo de comprimento de onda e energia de fotões	Resolução de comprimento de onda (nm)
rede de difracção 2000 linhas/mm	1,000	0,7755	40 × 40	350 nm - 110nm 3,54 eV - 11,27 eV	0,075

O monocromador toroidal utilizado nas medidas de foto-absorção nos filmes camada-sobre-camada, permitiu uma resolução com largura a meia altura (*fwhm*) de 0,075 nm.

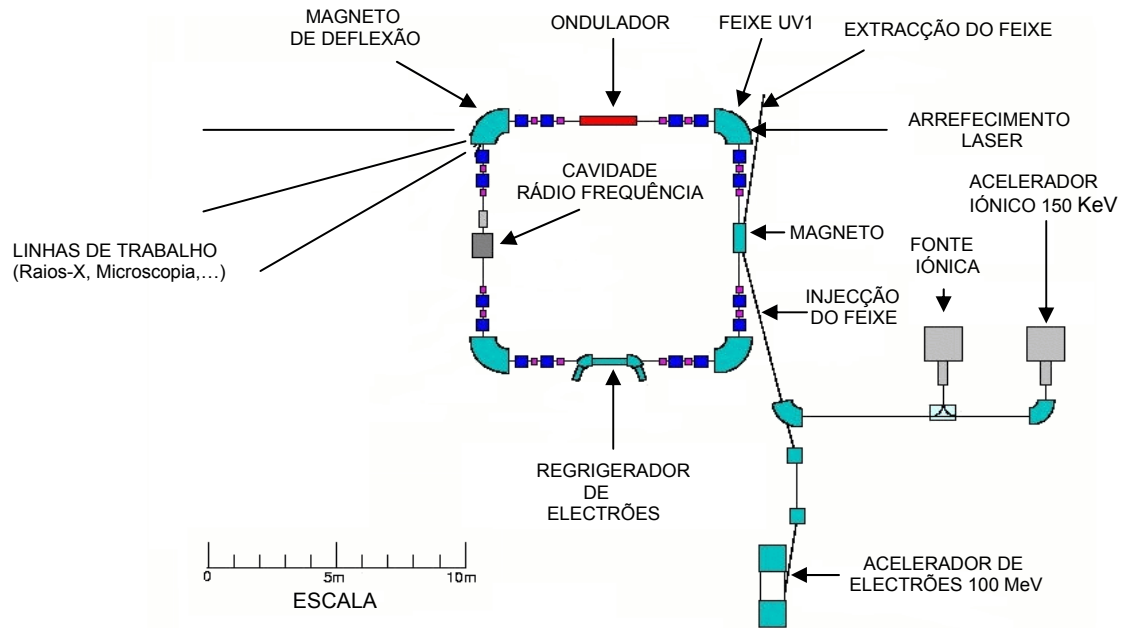


Figura 2.10 Esquema do acelerador sincrotrão ASTRID.

Os filmes a analisar são colocados dentro de uma câmara de trabalho em vácuo primário, como se pode observar na figura 2.11, através de um posicionador vertical, com quatro cavidades para substratos de fluoreto de cálcio, de diâmetro de 25 mm, onde são colocadas as amostras dos filmes a irradiar.

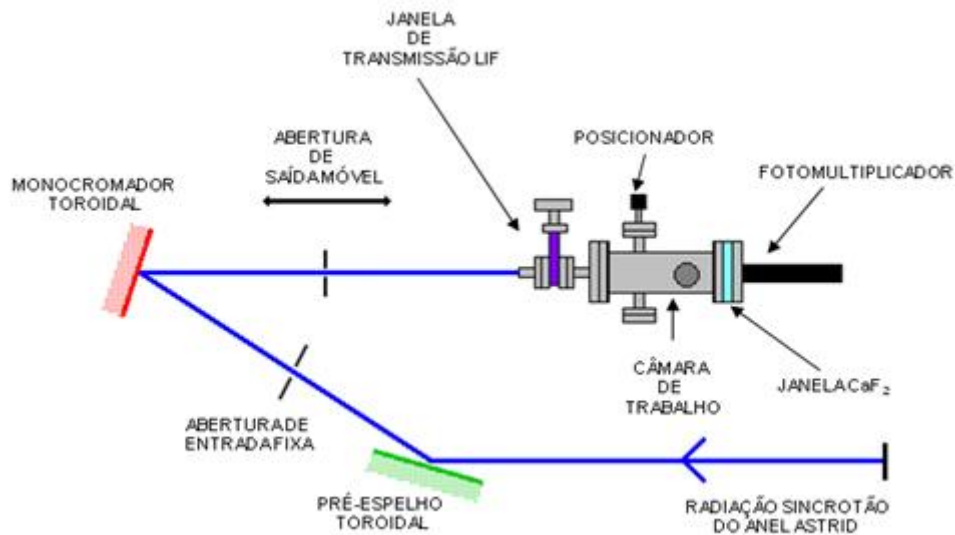


Figura 2.11 Diagrama esquemático da linha de feixe UV1.

A calibração do aparelho é feita, usando o O₂ e o SO₂ [125]. A banda de 6,9 eV a 9,5 eV do O₂ [126] é utilizada para calibrar a secção eficaz de foto-absorção absoluta, enquanto que o SO₂ é usado para calibrar a escala de energia já que possui estruturas de absorção bem definidas nos intervalos de 3,8 a 5,1 eV [127] e 5,15 a 7,25 eV [128].

Na análise dos resultados obtidos, o espectro da secção eficaz de foto-absorção de uma molécula é dependente da energia e pode ser analisado através da lei de atenuação de Beer- Lambert

$$I_t = I_0 e^{-n_p \sigma_e x} \quad (2.3)$$

Onde I_t é a intensidade de radiação transmitida através da amostra, I_0 é a intensidade da radiação através da célula evacuada, n_p é a densidade molecular da amostra, σ_e é a secção eficaz absoluta de foto-absorção das espécies moleculares e x é o comprimento do percurso de absorção. O espectro de absorção de cada amostra é obtido medindo-se as intensidades para cada comprimento de onda.

2.4.4. Espectrometria de absorção na região do visível

A caracterização das propriedades ópticas dos filmes, camada sobre camada, foi obtida medindo-se a absorção óptica na região do visível. O equipamento utilizado para estas medidas foi um espectrofotómetro Modelo UV-2101 PC da *Shimadzu*, do Centro de Física e Investigação Tecnológica (CeFITec) do Departamento de Física da FCT/UNL. Trata-se de um instrumento de duplo feixe, com possibilidade de subtrair a absorção do substrato. Embora possa também medir a reflectividade e a transmitância global numa gama espectral mais reduzida, 400 a 800 nm, com recurso a uma esfera integradora, o equipamento foi utilizado no modo transmitância/absorvância na gama de 180 a 900 nm.

2.4.5. Espectrofotometria de infravermelho

Esta técnica de FT-IR (*Fourier Transform Infrared*) permite identificar o tipo de ligações químicas individuais existentes no material. O equipamento utilizado foi um espectrofotómetro de infravermelho por transformada de *Fourier Mattson* com uma resolução de 1 cm^{-1} , do Departamento de Química da FCT/UNL.

2.4.6. Perfilometria

Esta técnica foi utilizada para medição da espessura dos filmes. O perfilómetro utilizado mede as irregularidades na altura dos filmes através de um sensor piezoeléctrico, que se traduzem num perfil de varrimento com uma resolução da ordem dos 100 Å. Para que esta técnica seja aplicável foi necessário criar um degrau no filme. O perfilómetro utilizado para medir a espessura dos filmes, foi o *SLOAN DEKTAK 3D*, com estilete de diamante.

2.4.7. Condutividade eléctrica

Nas secções que se seguem descreve-se a preparação dos contactos eléctricos sobre os filmes para a realização de medidas eléctricas, bem como as medidas da condutividade eléctrica DC e AC efectuadas.

2.4.7.1 Preparação de eléctrodos

Para se medirem as condutividades eléctricas dos filmes depositaram-se eléctrodos metálicos de alumínio sobre eles, utilizando a técnica de evaporação térmica em vácuo. Esta técnica foi realizada num sistema de alto vácuo, utilizando uma câmara de deposição com um volume de $0,03\text{ m}^3$ com um sistema de bombeamento adequado, para a obtenção de uma pressão da ordem de 10^{-4} Pa .

Para a evaporação térmica do alumínio, foi utilizado um cadinho de tungsténio, colocado a 25 cm do substrato. A evaporação obedeceu às condições experimentais seguintes:

1. Barreira física (*shutter*) entre o cadinho e o substrato, evitando assim que agentes contaminantes vindos do cadinho se libertem durante o seu aquecimento e se incorporem no filme metálico, dando origem à formação de uma película-barreira na interface metal-filme;
2. Pressão dentro da câmara de modo a que, os gases residuais sejam minimizados.

Os materiais e as condições de trabalho utilizadas foram: cadinho ref^a *BD 482200-T* da *Balzers*; alumínio ref^a *Al 055130* da *Goodfellow* com uma pureza de 99,99%, substrato à temperatura ambiente; pressão de evaporação de $1,5 \times 10^{-3}$ Pa; razão de crescimento (valor médio = 10 Å/seg) e espessura = 1187 Å. A espessura e a razão de crescimento, são obtidas e monitorizadas por um medidor de espessura *FTM4* da *Edwards*, através da variação de frequência de ressonância do cristal de quartzo, tendo o cuidado de se introduzir no equipamento dois parâmetros referentes ao material, impedância acústica e densidade, e um outro referente à geometria das posições relativas do cristal e do substrato. Os contactos metálicos foram depositados nos filmes camada-sobre-camada, sobre substratos de vidro óptico tipo BK7, com as dimensões de $35 \times 13 \times 1 \text{ mm}^3$. Para a deposição dos contactos metálicos foi utilizada uma máscara em forma de T [129], sendo o comprimento dos contactos, L_c , igual a 4,3 mm e o espaçamento igual a 2,05 mm. Na figura 2.12 encontra-se o desenho da máscara utilizada.

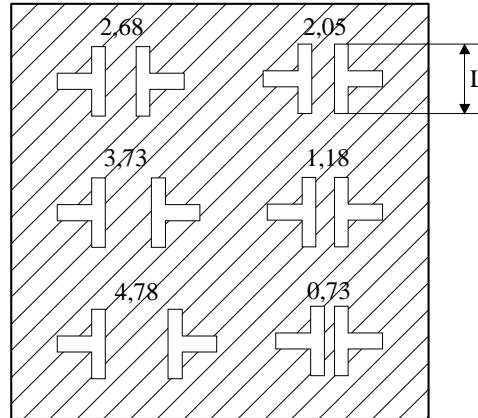


Figura 2.12 Máscara com furação em forma de T com as dimensões 25×25 mm², utilizada na evaporação térmica dos contactos de alumínio.

2.4.7.2 Condutividade eléctrica DC

Para as medidas da condutividade eléctrica, dos filmes camada-sobre-camada, foi utilizada a montagem ilustrada na figura 2.13, para medição da característica $I = f(V)$. Destaca-se da figura um elemento de *Peltier* para aquecimento da amostra, um electrómetro programável 617 da *Keithley* e uma fonte de tensão/corrente *Keithley* modelo 228 A, para alimentação do elemento de Peltier.

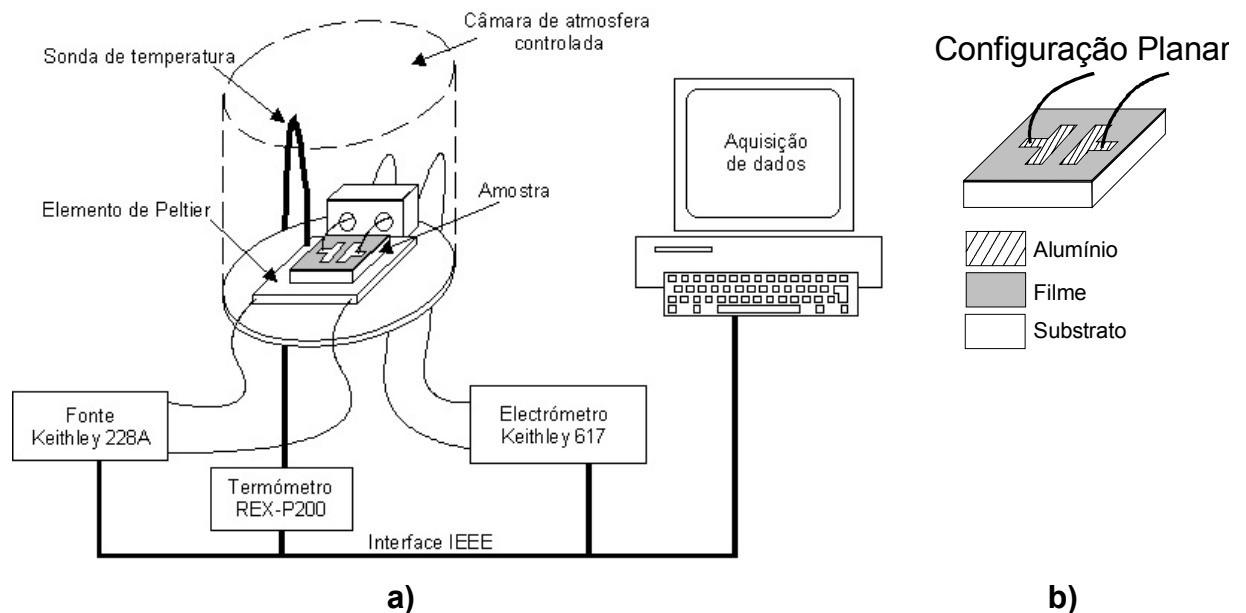


Figura 2.13 a) Esquema da montagem, para medidas $I(V)$ em função da temperatura, **b)** pormenor da configuração planar utilizada para montagem da amostra.

O controlador de temperatura, funcionou no intervalo de 10°C a 90°C. A amostra é polarizada a tensão constante, V , e a corrente no escuro é medida em função da temperatura, $I_d(T)$. A condutividade eléctrica σ_d foi obtida da expressão

$$\sigma_d(T) = \frac{I_d(T)}{V} \frac{\ell_c}{L_c d} \quad (2.4)$$

Sendo ℓ_c o espaçamento entre contactos, L_c o comprimento dos contactos metálicos e d a espessura do filme.

2.4.7.3 Condutividade eléctrica AC

As medidas de condutividade eléctrica em corrente alternada (AC), foram realizadas, em filmes camada-sobre-camada. Foram depositados eléctrodos de alumínio, num dos lados dos substratos de vidro, utilizando a técnica de evaporação térmica em vácuo, já descrita em 2.4.7.1. Aplicando uma tensão com uma amplitude fixa (V_{ac}) e uma frequência ω , determina-se as componentes da impedância complexa, $Z^* = Z' - iZ''$, em função da frequência, ω . Assim, conhecendo a área dos eléctrodos depositados e a sua espessura, calcula-se a condutividade complexa, pela expressão

$$\sigma^* = \frac{d_{el.}}{A_{el.} Z^*} \quad (2.5)$$

Onde $A_{el.}$ é a área dos eléctrodos depositados e $d_{el.}$ a sua espessura.

As medidas de impedância complexa foram realizadas no analisador de impedância de banda larga *Alfa N da Novocontrol GmbH*, no intervalo de frequências de 10⁻¹ Hz a 2 × 10⁶ Hz, à temperatura constante. O controlo de temperatura no intervalo 158 a 273 K, é realizado por um crióstato, *Quatro Cryosystem da Novocontrol GmbH*, do Departamento de Química da FCT/UNL, representado na figura 2.14 [130].

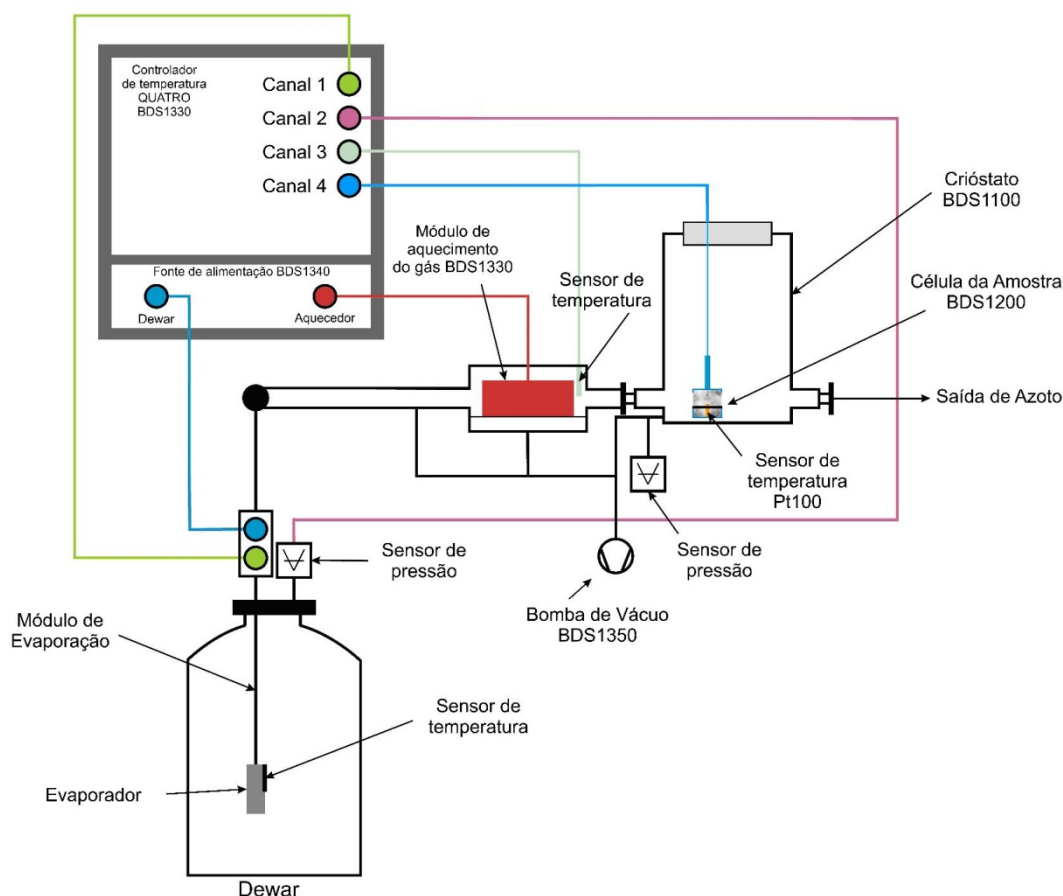


Figura 2.14 Esquema de ligação do controlador de temperatura *Quatro* aos restantes módulos do [Quatro Cryosystem 1998].

A célula *BDS 1200*, no interior do criostato *BDS 1100*, onde é colocada a amostra para ser medida, é exposta ao gás aquecido que é evaporado do vaso (*dewar*) de azoto líquido.

2.4.8. Microscopia de força atómica (AFM)

A caracterização da morfologia dos filmes automontados foi obtida por Microscopia de Força Atómica (AFM). Esta técnica baseia-se no varrimento da superfície com uma ponta aguçada montada numa viga, que funciona como mola, e que é sensível a pequenas variações de forças inter-atómicas. A deflexão da viga está relacionada com a variação das forças de atracção e repulsão com a superfície. A deflexão é

geralmente detectada por técnicas ópticas, através da medição da reflexão de um feixe na viga que é direccionada para um fotodíodo de quatro quadrantes. Assim, os deslocamentos da ponta, e a topografia da amostra, são analisados com base nas diferentes intensidades medidas no fotodíodo. Na figura 2.15, é ilustrada uma representação esquemática de um microscópio de força atómica.

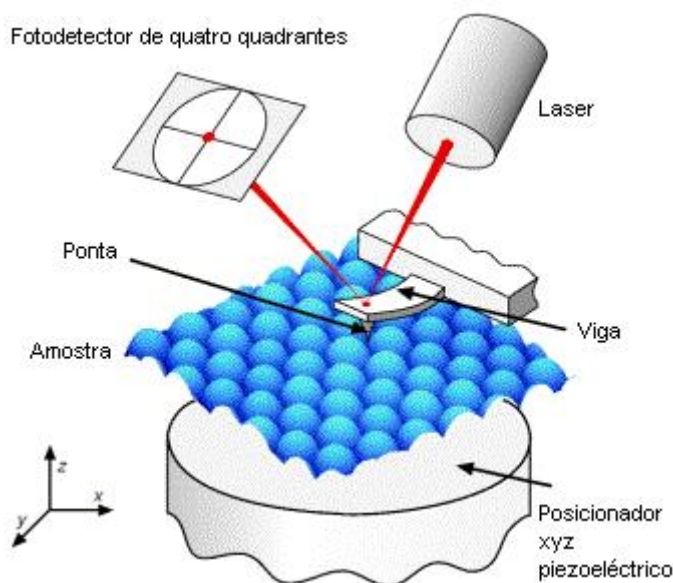


Figura 2.15 Representação esquemática de um Microscópio de Força Atómica [131].

O aparelho de AFM pode funcionar nos seguintes modos: contacto, intermitente e não contacto. No modo de contacto a ponta entra em contacto permanente com a amostra, permitindo a medição das forças interatómicas repulsivas e possibilita a obtenção de imagens de elevada resolução em superfícies lisas e rígidas. O modo intermitente é utilizado quando se pretende analisar amostras mais macias e facilmente deformáveis pela ponta, como é o caso de materiais biológicos e polímeros. A ponta oscila com uma frequência da ordem dos *KHz*, com uma dada amplitude de tal forma que entra em contacto com a superfície da amostra ao fim de um ciclo de oscilação. Quando forças de interacção ou gradientes de força se estabelecem entre a ponta e a amostra, a amplitude de oscilação é atenuada. No modo de não contacto (utilizado neste trabalho), a amplitude de oscilação da ponta, é a mais baixa mantendo-se a uma certa distância da superfície, sem existir

qualquer contacto. Ao longo das oscilações a ponta é sensível, a forças de longo alcance e curto alcance, tais como interações de *van der Waals*, magnéticas e eléctricas. O efeito destas forças sobre a alteração na amplitude, fase ou frequência da oscilação é utilizado para seguir a topografia da superfície.

A morfologia dos filmes camada-sobre-camada foi caracterizada pelos parâmetros de rugosidade e tamanho de grão. A superfície é formada por um conjunto de partículas com diferentes alturas, que são distribuídas ao longo de uma dada área. A imagem de AFM é obtida com um conjunto de valores de x - y para um dado ponto da superfície, e uma altura z . Assim a imagem pode ser descrita por uma matriz cujos elementos são as alturas $z(x,y)$. Para uma imagem com n_L linhas e n_c colunas a altura média, z_{med} , é calculada pela expressão

$$z_{med}(n_L, n_c) = \frac{1}{n_L n_c} \sum_{x=1}^{n_L} \sum_{y=1}^{n_c} z(x, y) \quad (2.6)$$

Um dos parâmetros mais usados para estimar a rugosidade da superfície, é a rugosidade quadrática média, R_{RMS} , expressa pela equação

$$R_{RMS}(n_L, n_c) = \sqrt{\frac{1}{n_L n_c} \sum_{x=1}^{n_L} \sum_{y=1}^{n_c} [z(x, y) - z_{med}(n_L, n_c)]^2} \quad (2.7)$$

Estes valores foram calculados, pelo programa do próprio microscópio, sendo o microscópio utilizado o modelo *SPM-Topometrix TMX 2000* da *Veeco Instruments*, do Centro de Física e Investigação Tecnológica (CeFITec) do Departamento de Física da FCT/UNL. O equipamento funcionou em modo não contacto com um *scanner* tubular de 2 μm (x,y) e 0,8 μm (z), com uma ponta ref^a *LRF-1660* de geometria I_{gp} de silício, com uma frequência de ressonância de 110 kHz.

2.4.9. Medição de ângulos de contacto

A medição do ângulo de contacto é o método mais comum na determinação quantitativa da molhabilidade e tensão superficial. Observando o perfil de uma gota líquida, sobre uma superfície sólida, o ângulo de contacto é definido como ângulo entre a superfície e a tangente à gota no ponto de contacto, conforme ilustrado na figura 2.16. O valor deste ângulo é dado pela equação de *Young*, que determina a relação entre as tensões superficiais existentes com o ângulo de contacto a partir da expressão

$$\gamma_{LV} \cos \theta_c + \gamma_{SL} = \gamma_{SV} \quad (2.8)$$

Esta equação descreve o balanço de forças superficiais que estabelecem o equilíbrio da gota, sendo γ_{LV} a tensão superficial na interface líquido-vapor, γ_{SL} a tensão superficial na interface sólido-líquido, γ_{SV} a tensão superficial na interface sólido-vapor e θ_c o ângulo de contacto. As tensões superficiais encontram-se também representadas na figura 2.16.

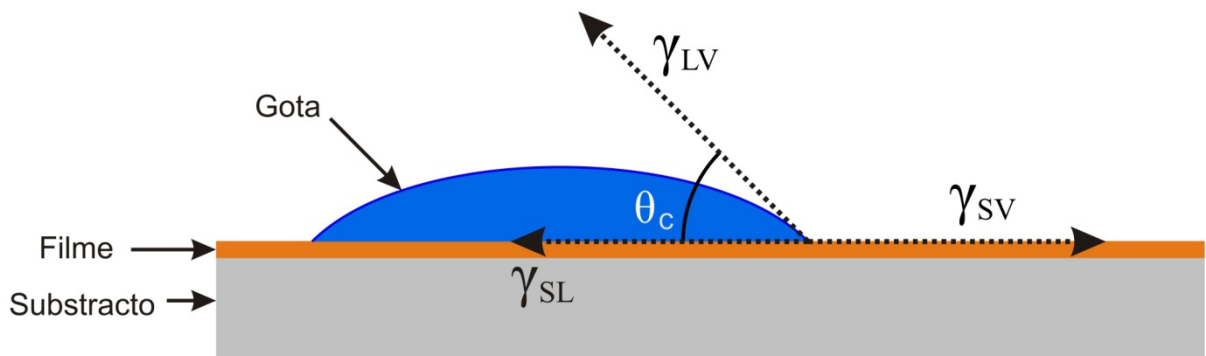


Figura 2.16 Representação do ângulo de contato θ_c entre uma gota de um líquido e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura, γ_{SV} e γ_{LV} designam as tensões superficiais nas interfaces sólido/vapor e líquido/vapor, respectivamente; γ_{SL} é a tensão superficial na interface sólido/líquido.

O valor do ângulo de contacto é obtido através do balanço das tensões superficiais que estabelecem o equilíbrio do sistema, dado pela equação de *Young*

$$\gamma_{LV} \cos \theta_c = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2.9)$$

O termo $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$ da equação (2.9) é um parâmetro de adesão que descreve a tendência para aderir ao sólido. O ângulo θ_c dá o grau de molhabilidade da superfície. Assim, se $\theta_c < 90^\circ$ diz-se que o líquido é molhante, se $\theta_c > 90^\circ$ o líquido diz-se não molhante, se $\theta_c = 180^\circ$ a molhabilidade é nula e se $\theta_c = 0^\circ$ a molhabilidade é perfeita.

Na realização das experiências efectuadas, foi utilizado um goniómetro *Ramé-Hart-NRL-C.A. Goniometer*, modelo 100-00-230, constituído por um sistema óptico de magnificação, uma plataforma de suporte de amostras, uma micro-seringa e uma fonte de luz, todos montados numa bancada óptica.

A observação do fenómeno da molhabilidade, foi verificada, através da medição do ângulo de contacto, de uma gota de água pura, em filmes camada-sobre-camada, molhados e secos depositados sobre substratos de vidro óptico do tipo BK7, tendo sido realizadas medidas do ângulo de contacto, em cinco pontos diferentes de cada amostra.

As medidas do ângulo de contacto, foram realizadas no Centro de Física e Investigação Tecnológica (CeFITec) do Departamento de Física da FCT/UNL.

CAPÍTULO 3 CONTRAIÕES EM FILMES CAMADA-SOBRE-CAMADA DE PAH/PSS

3.1 Nota introdutória

O presente capítulo descreve o estudo acerca da presença de contraíões em filmes camada-sobre-camada de poli(cloreto de alilamina) (PAH) e de poli(estireno sulfonado) (PSS), formados a partir de soluções de polielectrólitos com diferentes forças iónicas. Este estudo foi efectuado, por espectroscopia de fotoelectrões de raios X, a qual permitiu obter informação sobre a composição atómica da superfície, identificando os elementos, estado químico e o número de coordenação dos átomos situados na superfície e também por microscopia de força atómica, para caracterização das alterações de morfologia.

3.2 Filmes camada-sobre-camada de PAH/PSS

Os filmes camada-sobre-camada de PAH/PSS foram os escolhidos para o estudo sobre presença de contraíões, por serem os mais referenciados na literatura [7,54,132,133] nomeadamente no que diz respeito à cinética de adsorção. Assim, os estudos incidiram sobre filmes camada-sobre-camada, de PAH/PSS de 8 bicamadas, (PAH/PSS)₈, adsorvidos sobre substratos de alumínio, a partir de soluções dos polielectrólitos com diferentes concentrações de sal de cloreto de sódio, tendo sido o tempo de adsorção para as camadas de PAH e PSS de 10 minutos. Este valor foi escolhido tendo em conta as curvas de cinética de adsorção obtidas por Baba e colaboradores [134] através de medidas *in-situ*, usando a técnica da microbalança de cristal de quartzo, as quais revelaram o tempo de 10 minutos ser necessário para que a adsorção de uma camada fique completa.

A preparação de soluções de polielectrólitos com diferentes forças iónicas pode induzir diferenças de pH que podem afectar os graus de ionização dos polielectrólitos, nomeadamente do PAH que é um polielectrólito fraco. Para se

controlarem as condições de preparação das amostras, o pH das soluções de PAH foi medido em função da concentração de sal, resultado que se encontra representado na figura 3.1. De acordo com esta figura, o pH das soluções varia entre 3,8 e 4,8 o que, de acordo com os resultados obtidos por J. Choi e M.F. Rubner [135], indica que o PAH se encontra completamente ionizado nestes pHs, uma vez que o grau de ionização apresenta o valor de 1. Tendo em conta que a solução de lavagem após adsorção pode influenciar a concentração de contraíões nos filmes, foram preparados dois tipos de filmes, consoante a solução de lavagem utilizada. Assim os filmes ditos dos Tipo I são aqueles que foram enxaguados com água após a adsorção de cada camada e, os ditos do Tipo II são aqueles que foram enxaguados com uma solução aquosa de um sal de cloreto de sódio, com a mesma concentração da solução dos polielectrólitos e, a menos que seja indicado de outra forma, não foram enxaguados em água. Os filmes do Tipo I e do Tipo II, não foram sujeitos a secagem após a conclusão de cada camada, a menos que se refira o contrário

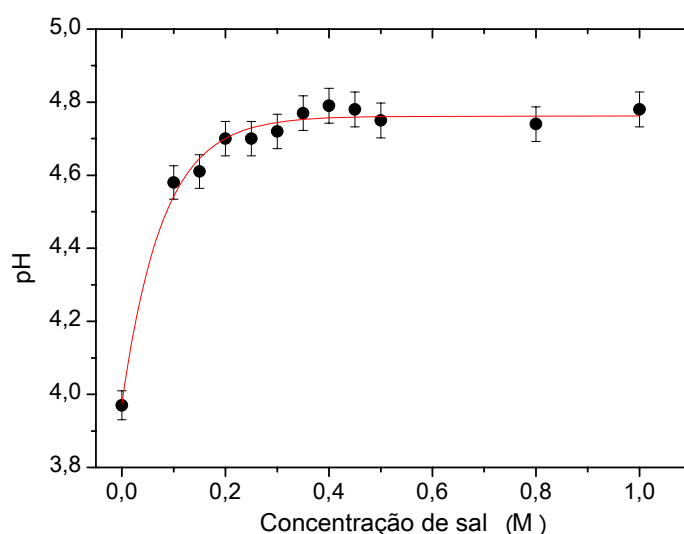


Figura 3.1 Valores do pH das soluções aquosas de PAH preparadas com diferentes concentrações de sal. A linha a cheio serve apenas para orientação.

Nas figuras 3.2 e 3.3, encontram-se representados os espectros de absorvância na região de UV-visível de filmes camada-sobre-camada, (PAH/PSS)_n, do Tipo I e do Tipo II, para filmes com diferentes número de bicamadas. Estes filmes foram

preparados a partir de soluções aquosas dos polieletrólitos utilizados, com concentrações de 10^{-2} M, com uma concentração de cloreto de sódio de 0,3 M e, o tempo de adsorção de cada camada de 10 minutos. Como se trata da sequência de bicamadas os filmes foram secos, após cada camada para se efectuar a medida do espectro de absorção no visível. Como se pode observar nos espectros das figuras 3.2 e 3.3, o comprimento de onda para o máximo da absorvância ocorre a 225 nm, que está relacionada com a transição $(\pi \rightarrow \pi^*)$ do benzeno do polieletrólito aniónico, PSS. Verifica-se também que o máximo da absorvância aumenta com o número de bicamadas, para ambos os filmes.

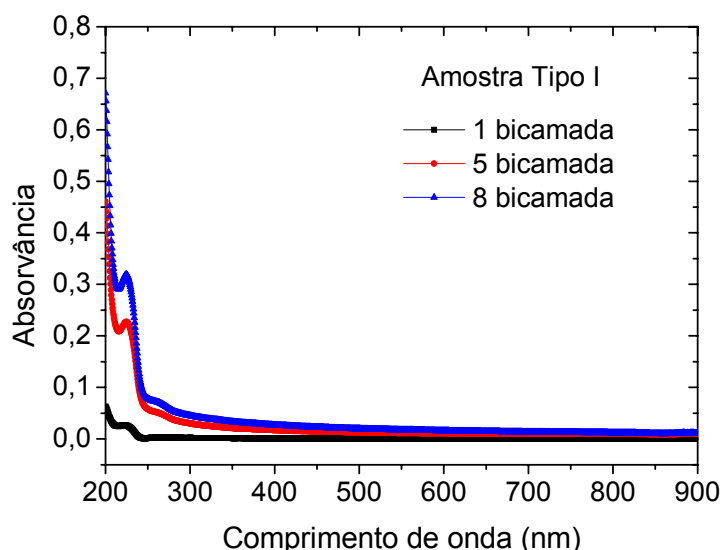


Figura 3.2 Espectros de absorção na zona do UV-visível de filmes camada-sobre-camada, (PAH/PSS)₈, do Tipo I, adsorvidos sobre substratos de vidro óptico tipo BK7.

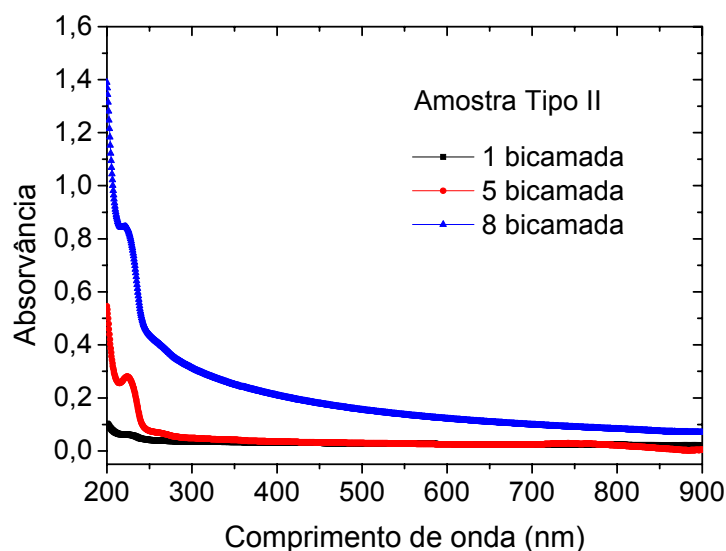


Figura 3.3 Espectros de absorção na zona do UV-visível de filmes camada-sobre-camada, (PAH/PSS)₈, do Tipo II, adsorvidos sobre substratos de vidro óptico tipo BK7.

O crescimento da quantidade adsorvida em função do número de bicamadas é confirmado pelo aumento da absorvância a 225 nm tal como ilustra o gráfico da figura 3.4, onde se observa o aumento da absorvância com o número de bicamadas. Dos dados do gráfico da figura 3.4 verifica-se também que o crescimento é linear para o caso do filme do Tipo I, enquanto que é exponencial para o caso do filme do Tipo II. Mais ainda, os filmes do Tipo II, apresentam uma maior incerteza associada à medição, que se julga estar relacionada com a presença de sal da solução de lavagem já que conduz a uma maior incorporação de sal nos filmes. Os filmes assim obtidos apresentam o aspecto translúcido que se julga estar associado à presença de cristais de sal. Com o objectivo de se avaliar a quantidade de sal incorporada nestes filmes, a sua composição foi analisada por XPS. Os resultados obtidos, serão discutidos na secção seguinte.

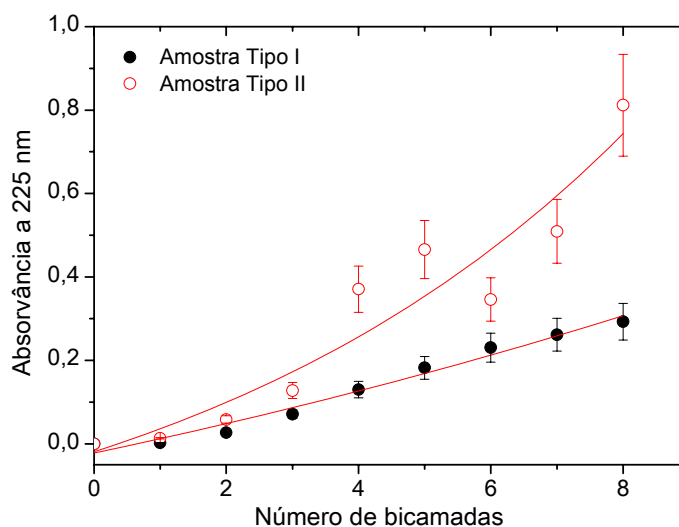


Figura 3.4 Valores de absorvância a 225 nm de filmes camada-sobre-camada, (PAH/PSS)₈, do Tipo I e do Tipo II, em função do número de bicamadas.

3.3 Determinação da composição de filmes camada-sobre-camada por XPS

A quantidade de contraíões em filmes preparados a partir de diferentes concentrações de NaCl, foi medida pela técnica de espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS), sendo obtidos espectros na gama de energia de 0 a 1253,6 eV, a diferentes ângulos de incidência para os dois tipos de amostras. Na figura 3.5 encontram-se representados espectros de XPS em toda a gama de energia, para as amostras do Tipo I, preparadas com concentrações de 0 M e de 0,5 M de NaCl.

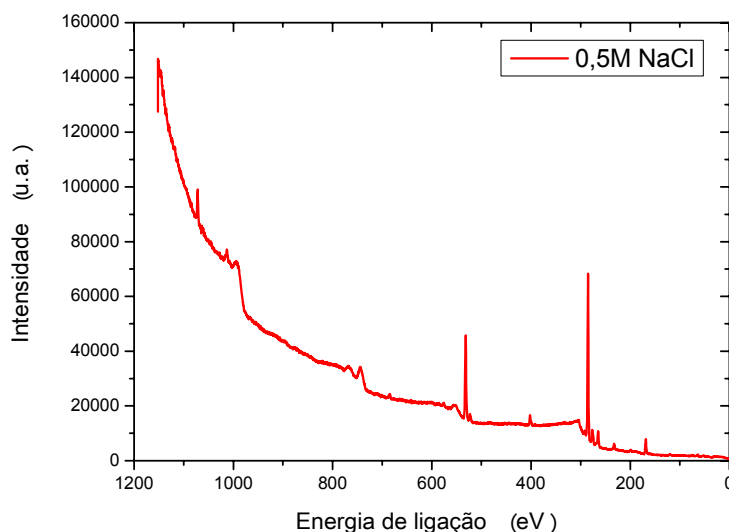


Figura 3.5 Espectro de XPS correspondente a amostras do Tipo I, preparadas com concentrações de 0,5 M de NaCl.

Da figura, os picos correspondem aos fotoelectrões dos elementos que compõem o filme do Tipo I. Assim podem-se observar os fotoelectrões 1s do carbono, 1s do oxigénio, 1s do sódio, 1s do azoto, 2s do enxofre e 2p do enxofre. Também se podem observar os picos de Auger referentes ao oxigénio e ao carbono, uma vez que a energia dos fotões é suficiente para causar a ocorrência de fenómenos deste tipo.

De acordo com os espectros de XPS obtidos, foi possível detectar os elementos carbono (C), enxofre (S), oxigénio (O), azoto (N), sódio (Na), cloro (Cl) e alumínio (Al), e determinar as respectivas percentagens atómicas. As tabelas 3.1 e 3.2 resumem as percentagens destes elementos para os filmes do Tipo I e do Tipo II, respectivamente.

Tabela 3.1 Composição em percentagens atômicas dos elementos, obtidos dos espectros de XPS, para um ângulo de análise de 0° , para amostras do Tipo I de filmes (PAH/PSS)₈, preparadas com diferentes concentrações de sal e enxaguados com água pura.

CS (M)	[C] (%)	[O] (%)	[N] (%)	[NH ₃ ⁺] (%)	[S] (%)	[Cl] (%)	[Na] (%)	[Al] (%)
0	58,5± 0,5	29,4±0,3	1,9±0,1	1,01±0,05	0,98±0,05	0	0	9,1±0,5
0,10	71,8±0,7	17,6±0,2	5,5±0,3	5,1±0,3	4,1±0,2	0,12±0,02	0,45±0,09	0,33±0,06
0,15	68,6±0,7	20,3±0,2	4,3±0,2	4,0±0,2	4,2±0,2	0,22±0,05	1,16±0,2	1,2±0,2
0,20	71,3±0,7	16,6±0,2	4,6±0,2	3,8±0,2	4,0±0,2	1,1±0,5	2,1±0,1	0,38±0,02
0,25	67,2±0,7	19,9±0,2	3,2±0,2	2,9±0,2	4,1±0,2	1,8±0,2	3,5±0,4	0,27±0,02
0,30	66,2±0,7	21,1±0,2	4,3±0,2	3,8±0,2	4,2±0,2	0,46±0,09	2,8±0,6	0,97±0,05
0,35	65,6±0,7	19,1±0,2	4,1±0,2	3,1±0,2	4,9±0,2	1,8±0,2	5,1±0,5	0
0,40	51,4±0,7	34,4±0,3	2,5±0,2	2,0±0,2	3,3±0,2	1,8±0,2	2,5±0,3	5,5±0,3
0,50	67,8±0,7	19,6±0,2	3,3±0,3	2,7±0,3	4,0±0,2	0,92±0,2	3,9±0,7	0,59±0,06

Tabela 3.2 Composição em percentagens atômicas dos elementos, obtidos dos espectros de XPS, para um ângulo de análise de 0° , para amostras do Tipo II de filmes (PAH/PSS)₈, preparadas com diferentes concentrações de sal e enxaguados numa solução aquosa de um sal de cloreto de sódio, com a mesma concentração das soluções dos polieletrólitos.

CS (M)	[C] (%)	[O] (%)	[N] (%)	[NH ₃ ⁺] (%)	[S] (%)	[Cl] (%)	[Cl] _{IBE} (%)	[Na] (%)	[Na] _{IBE} (%)	[Al] (%)
0,05	52,4± 0,5	32,8±0,5	3,1±0,2	2,1±0,1	2,7±0,2	0,39±0,02	0,39±0,02	2,3±0,2	2,3±0,2	6,3±0,3
0,10	62,2±0,6	21,3±0,5	3,7±0,2	2,6±0,2	3,0±0,2	3,0±0,2	1,47±0,08	4,1±0,2	3,0±0,2	2,8±0,2
0,20	65,2±0,6	15,6±0,2	3,7±0,2	2,9±0,1	3,2±0,2	5,3±0,2	1,6±0,1	6,7±0,2	3,6±0,1	0,27±0,05
0,25	61,2±0,6	19,3±0,2	3,4±0,2	2,6±0,1	3,5±0,2	4,6±0,2	3,1±0,2	7,3±0,4	3,9±0,2	0,65±0,07
0,30	65,0±0,7	11,7±0,5	4,1±0,2	2,9±0,2	2,6±0,2	6,5±0,3	1,9±0,1	9,6±0,5	2,4±0,2	0,52±0,03
0,40	51,8±0,5	15,6±0,2	3,7±0,2	3,0±0,2	3,0±0,2	9,4±0,5	1,3±0,2	15,7±0,2	1,9±0,1	0,68±0,07
0,45	54,7±0,6	15,7±0,2	2,4±0,2	1,9±0,1	2,4±0,2	9,6±0,5	0,9±0,1	15,2±0,2	1,8±0,1	0
0,50	49,1±0,5	13,4±0,2	2,7±0,2	2,3±0,1	2,6±0,2	12,0±0,6	1,4±0,1	19,6±0,2	1,3±0,1	0,57±0,06

O parêntesis recto com o símbolo do elemento, corresponde à concentração atômica desse elemento expresso em percentagem. Contrariamente aos filmes de PAH puro e PSS puro [123], estes resultados mostram que em amostras preparadas sem

cloreto de sódio, não existem contraíões de Na^+ e Cl^- nos filmes LbL, sugerindo que as moléculas dos polielectrólitos, adsorvem via ligação iónica entre os grupos NH_3^+ e SO_3^- , respectivamente, dos polielectrólitos PAH e PSS. Para as amostras preparadas com soluções de polielectrólitos que contêm sal, os elementos sódio e cloro estão presentes nos filmes LbL, numa quantidade relativa, que aumenta com a concentração de sal na solução. Para as amostras lavadas com solução de sal após adsorção do polielectrólito, amostras do Tipo II, a percentagem relativa dos elementos sódio e cloro, é mais elevada do que para as amostras do Tipo I. Isto sugere que a solução de lavagem impede que os contraíões sejam removidos do filme, ficando nele incorporados. A quantidade de contraíões incorporados depende do processo de secagem do filme como se verá mais adiante no capítulo 4. A análise dos espectros de XPS também permite, obter informação sobre o processo de adsorção da primeira camada de PAH no substrato de alumínio. O pico a 408 eV, para a amostra preparada sem sal, está associado ao grupo $-\text{ONO}_2$, o que significa que o grupo azoto do PAH, reage com o óxido de alumínio da superfície do substrato

3.4 Grau de ionização

De modo a quantificar o equilíbrio de cargas nas amostras do Tipo I e do Tipo II, foram avaliadas as razões atómicas do elemento ionizado com os elementos neutros, ou seja o seu grau de ionização.

As percentagens atómicas apresentadas nas tabelas 3.1 e 3.2 são sistematicamente mais elevadas para o azoto, do que para o enxofre, o que pode indicar que alguns grupos de azoto não se encontram ionizados. Nas figuras 3.6 e 3.7 representam-se os espectros de XPS na região associada ao azoto, para amostras do Tipo I e do Tipo II, respectivamente. É possível obterem-se duas componentes centradas a $401,0 \pm 0,2$ e $403,0 \pm 0,2$ eV, apenas com o constrangimento de que a largura a meia altura seja mesma para ambas as componentes e igual a $2,1 \pm 0,1$ eV. Os valores de $[\text{NH}_3^+]$ encontram-se também indicados nas tabelas 3.1 e 3.2, para ambos os tipos de amostras. Para o caso da concentração de sal 0 M, o NO_2 encontra-se presente com uma percentagem atómica de 0,5%.

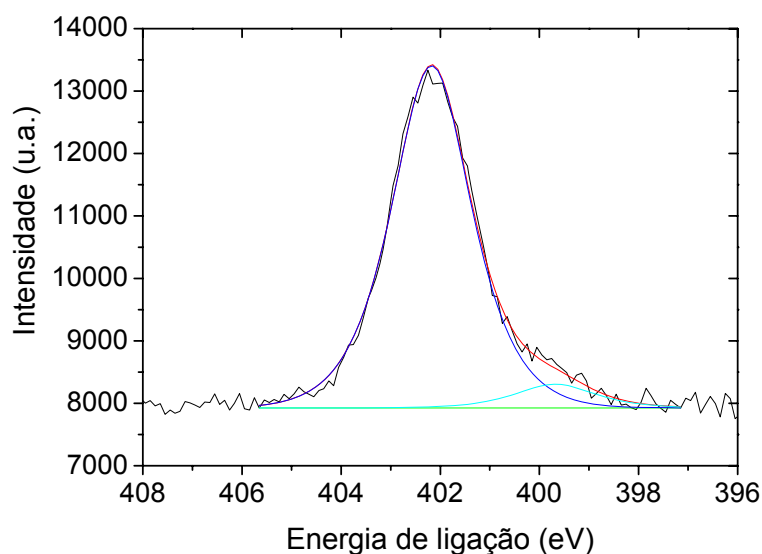


Figura 3.6 Região do espectro de XPS correspondente aos fotoelectrões 1s do azoto, para uma amostra do Tipo I preparada com uma concentração de 0,5 M de NaCl. A linha a verde corresponde à linha de base e as linhas azul claro e azul escuro representam as duas componentes ajustadas aos resultados experimentais. Os satélites da fonte foram corrigidos e o desvio de carga corrigido.

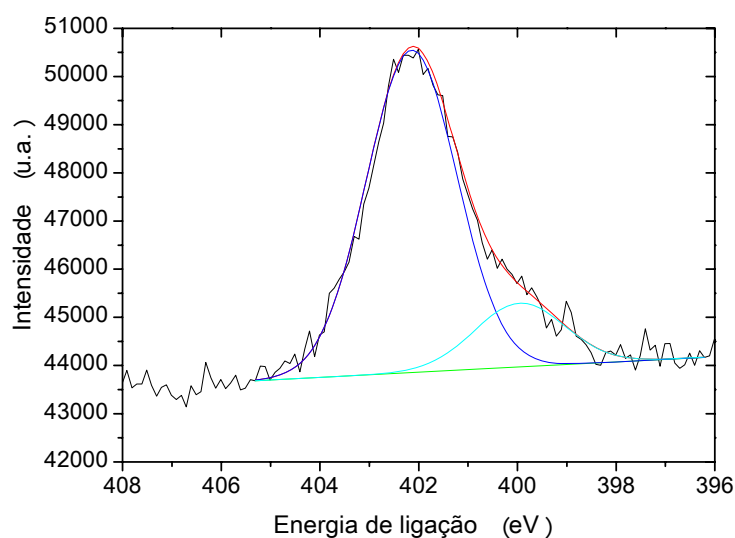


Figura 3.7 Região do espectro de XPS correspondente aos fotoelectrões 1s do azoto, para uma amostra do Tipo II preparada com uma concentração de 0,5 M de NaCl. A linha a verde corresponde à linha de base e as linhas azul claro e azul escuro representam as duas componentes ajustadas aos resultados experimentais. Os satélites da fonte foram corrigidos e o desvio de carga corrigido.

O grau de ionização do PAH pode ser estimado, a partir dos espectros de XPS, pela percentagem de átomos de azoto associada aos grupos de NH_2 e NH_3^+ . A fracção de grupos de azoto ionizados, $[\text{NH}_3^+]/[\text{N}]$ em função da concentração de sal da solução do polielectrólito para ambos o tipo de amostras, encontra-se representado no gráfico da figura 3.8.

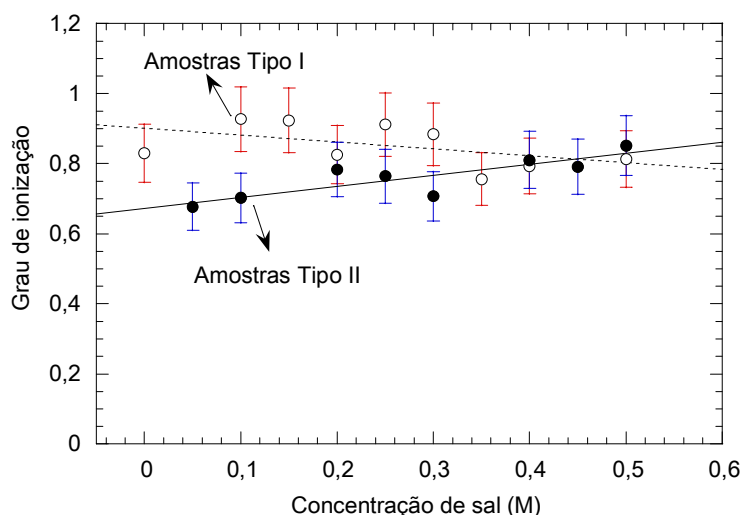


Figura 3.8 Razões de percentagens atómicas de $[\text{NH}_3^+]/[\text{N}]$, grau de ionização, obtidas por XPS, em função da concentração de sal. Os círculos vazios e a cheio correspondem às razões de percentagens de $[\text{NH}_3^+]/[\text{N}]$, para amostras, respectivamente, do Tipo I e do Tipo II. As linhas a cheio e a tracejado servem apenas para orientação.

Dos gráficos da figura pode observar-se, que para concentrações de sal inferiores a 0,3 M, para as amostras do Tipo I, a fracção dos grupos de azoto carregados electricamente é de aproximadamente 0,9, enquanto que para amostras do Tipo II, esta fracção é de aproximadamente 0,7. Por outro lado, para concentrações de sal superiores a 0,3 M, a fracção de grupos azoto carregados electricamente tende para 0,8 para ambos os tipos de amostras. Este último valor é consistente com o estimado por Riegler e Essler [81], para filmes camada-sobre-camada de PAH/PSS para os quais se observou que, a muito baixas concentrações excepto para a primeira camada de PSS do polielectrólito, todas as camadas de PAH continham substancialmente mais moles de monómero por unidade de área do que as camadas vizinhas de PSS. Tipicamente as quantidades de massa de PAH excedem as de PSS em mais de 50%, podendo mesmo em alguns casos, a altas concentrações, ser de 100%.

No que diz respeito aos valores da razão, $[\text{NH}_3^+]/[\text{S}]$, verifica-se que estes são próximos da unidade, como se pode observar no gráfico da figura 3.9.

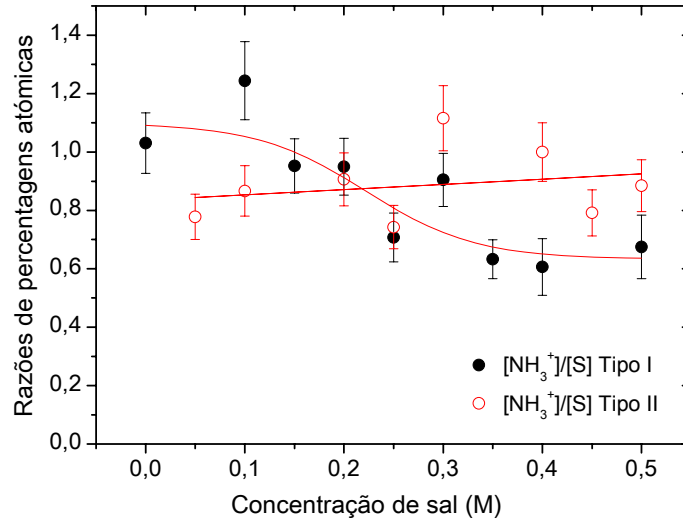


Figura 3.9 Razões de percentagens atómicas de $[\text{NH}_3^+]/[\text{S}]$ obtidas por XPS, em função da concentração de sal para amostras do Tipo I e do Tipo II. As linhas a cheio servem apenas para orientação visual.

De salientar que estes valores são similares aos obtidos por Jayanty e colaboradores [136] para polielectrólitos do sistema da polianilina normalizada, embora pareça que a razão tenda a diminuir para 0,7 para amostras do Tipo I, a concentrações de sal elevadas. O desvio do valor de 1 na razão de percentagens pode apenas ser interpretado como um aumento da quantidade de contraíões nos filmes.

A soma da carga eléctrica total, Q , em percentagem para filmes de PAH/PSS, pode ser estimada através do balanço de cargas, de acordo com a expressão

$$Q = \alpha_{PAH} [N] - \alpha_{PSS} [S] + [Na] - [Cl] \quad (3.1)$$

Sendo α_{PAH} e α_{PSS} os graus de ionização, do PAH e PSS respectivamente e, os símbolos entre os parêntesis rectos as percentagens calculadas dos elementos respectivos. O grau de ionização para o PAH, um polielectrólito fraco, corresponde à razão, $[\text{NH}_3^+]/[N]$, enquanto o grau de ionização é igual à unidade para o PSS, já que

este se encontra completamente carregado. Para todas as amostras a carga total obtida é positiva, o que é consistente com uma camada de topo negativa e, consequentemente, com a presença de uma camada de átomos de sódio, para compensar os grupos iónicos de enxofre. Visto que a técnica de XPS ser mais sensível às camadas superficiais mais externas, comparativamente com as camadas mais profundas, o sódio aparece com um sinal mais elevado do que o cloro.

3.5 Efeito da força iónica na percentagem de contraíões

Como as percentagens atómicas obtidas pela técnica de XPS, são quantidades relativas, os resultados experimentais de um dado elemento devem ser sempre comparados em relação a um outro elemento presente na mesma amostra. Assim, para se analisar a quantidade relativa de iões sódio e de iões cloro, foram obtidas as percentagens atómicas destes iões respectivamente em relação às percentagens atómicas de enxofre e de azoto, $[Na]/[S]$ e $[Cl]/[N]$, dado que os iões Na^+ e Cl^- são os contraíões dos polielectrólitos PSS e PAH respectivamente, em função da concentração de sal das soluções dos polielectrólitos. Estas percentagens atómicas encontram-se representadas em função da concentração de sal, no gráfico da figura 3.10, onde se pode observar que a quantidade de contraíões nos filmes aumenta, à medida que aumenta a concentração de sal das soluções de polielectrólitos a partir das quais os filmes foram preparados.

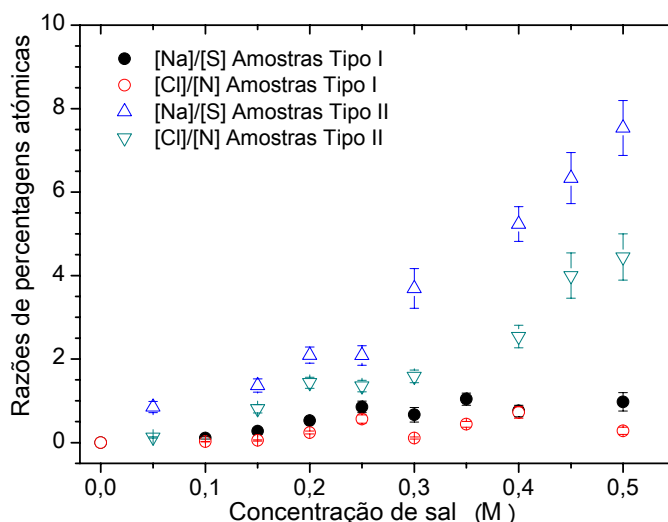


Figura 3.10 Razões de percentagens atômicas de [Na]/[S] e [Cl]/[N], obtidas por XPS, em função da concentração de sal. Os círculos a cheio e os triângulos vazios correspondem à razão de percentagens de [Na]/[S], para amostras, respectivamente, do Tipo I e do Tipo II. Os círculos vazios e os triângulos invertidos vazios correspondem às razões de percentagens de [Cl]/[N], para amostras, respectivamente, do Tipo I e do Tipo II.

Nas amostras do Tipo I as razões [Na]/[S], atingem um valor constante de aproximadamente 0,8, enquanto as razões de percentagens atômicas [Cl]/[N], tendem para um valor constante de 0,5. Estes valores são consistentes com um balanço de carga praticamente nulo, mostrando os resultados que as quantidades de contraíões de Na^+ e Cl^- , são menores do que, respectivamente, as quantidades de enxofre e azoto. Visto que os filmes, LbL, são estáveis à temperatura ambiente [72], as interacções iónicas entre os polielectrólitos são essencialmente as mesmas para filmes preparados com e sem sal, isto é, os grupos iónicos dos polielectrólitos encontram-se praticamente todos ligados aos grupos polielectrólitos de carga oposta. Consequentemente, a presença de contraíões de Na^+ e Cl^- nos filmes, indica que as interacções, polielectrólito/contraíão e contraíão/contraíão de carga oposta são susceptíveis de estarem a acontecer. Nas amostras do Tipo II, as razões [Na]/[S] e [Cl]/[N], são superiores a 1, indicando um excesso de átomos de sódio e cloro relativamente aos átomos de azoto e enxofre. Este resultado, ao contrário do obtido

para as amostras do Tipo I, não é facilmente interpretado por um equilíbrio de cargas.

Para se tentar obter mais informação para interpretar estes resultados, analisaram-se espectros de XPS na região de energia associada ao sódio 1s (Na 1s) e ao cloro 2p (Cl 2p). Os espectros correspondentes aos elementos Na 1s e Cl 2p encontram-se representados respectivamente, nas figuras 3.11 e 3.12.

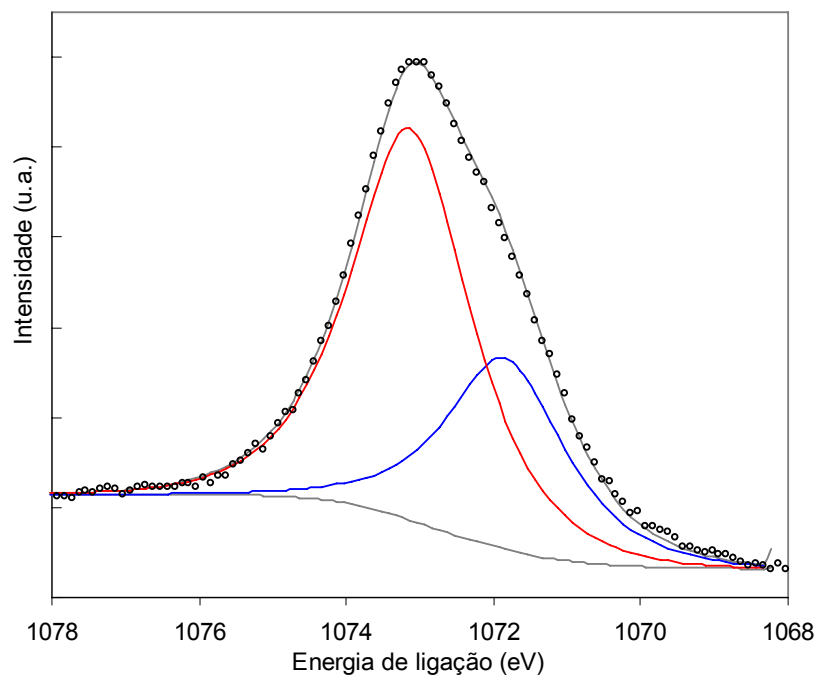


Figura 3.11 Região do espectro de XPS correspondente a Na1s, de um filme PAH/PSS preparado com uma concentração de 0,3 M de NaCl. A linha a preto corresponde à linha de base e as linhas azul (1071,7 eV) e vermelha (1073,6 eV) representam as duas componentes ajustadas aos resultados experimentais. Os satélites da fonte foram corrigidos e o desvio de carga corrigido.

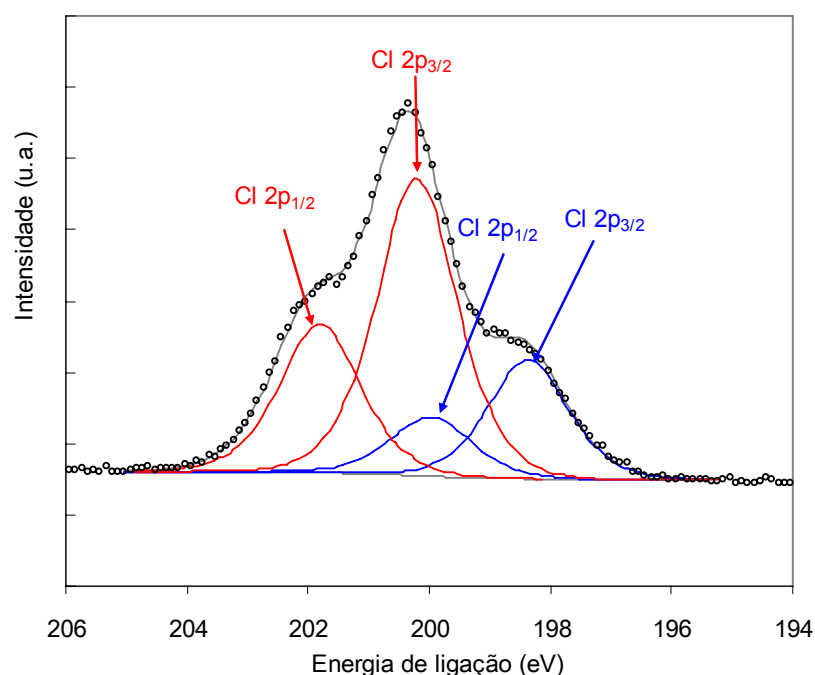


Figura 3.12 Região do espectro de XPS correspondente a Cl $2p_{3/2}$, de um filme PAH/PSS preparado com uma concentração de 0,3 M de NaCl. A linha a vermelho corresponde à linha de base e os picos a azul (198,2 e 199,9 eV) e vermelho (200,2 e 202,5 eV) representam as componentes ajustadas aos resultados experimentais. Os satélites da fonte foram corrigidos e o desvio de carga corrigido.

Nas regiões correspondentes às respectivas energias de ligação aparecem dois picos para o sódio, e dois doublets para o cloro. A componente de energia de ligação mais baixa do Na 1s está centrada a $1071,7 \pm 0,1$ eV para todas as amostras. A segunda componente encontra-se centrada a $1073,2 \pm 0,6$ eV para as amostras preparadas a partir de uma solução de sal. Para a região do Cl 2p o comportamento observado é idêntico, estando a componente de energia de ligação mais baixa do Cl $2p_{3/2}$ centrada a $198,2 \pm 0,1$ eV, e a componente de energia de ligação mais elevada centrada a $200,2 \pm 0,6$ eV, para amostras preparadas a partir de soluções com sal. O valor de energia da primeira componente do Na 1s, está de acordo com a energia de ligação medida para o Na 1s na forma primitiva do PSS (1071,76 eV), obtida num espectrómetro de XPS de alta resolução [123]. Contudo para a primeira componente do Cl $2p_{3/2}$, obteve-se um valor mais elevado de energia do que daquele que é relatado pelos mesmos autores para o cloro na forma primitiva do PAH [123]. Este resultado sugere que as interações dos iões de cloro nos filmes LbL são diferentes

das que existem no PAH. No caso das segundas componentes nenhuma atribuição pode ser feita baseada na literatura. No entanto, esta mudança na energia de ligação, pode ser explicada pela presença do composto cloreto de sódio nas amostras.

Em ambos os espectros a intensidade do pico de energia de ligação mais elevada dos elementos Na e Cl aumenta com a concentração de sal das soluções do polielectrólito. Na análise dos espectros, adoptaram-se dois tipos de ligação, que podem ser deduzidos para os elementos Na e Cl. Além disso, quando o ângulo de incidência do XPS aumenta até 60° , como se pode observar na figura 3.13, a razão entre a mais alta energia de ligação do sódio e a percentagem de sódio aumenta, o que significa que as componentes de energia de ligação elevada, para o sódio e para o cloro, correspondem à espécie que se encontra mais próximo ou sobre a superfície da amostra.

Para as amostras do Tipo I, o aumento na intensidade do pico de energia de ligação mais elevado não foi observado, para concentrações de sal elevadas. Neste caso, aproximadamente 5% de átomos de sódio podem ser associados à componente de energia de ligação elevada. Assim sendo, a solução de lavagem desempenha um papel importante na criação de interacções fortes entre o sódio e o cloro na superfície da amostra, conduzindo a outros fenómenos de superfície.

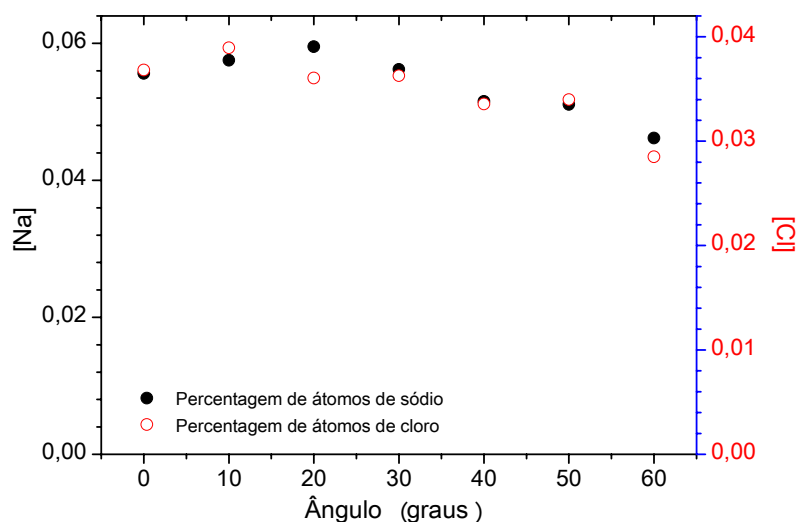
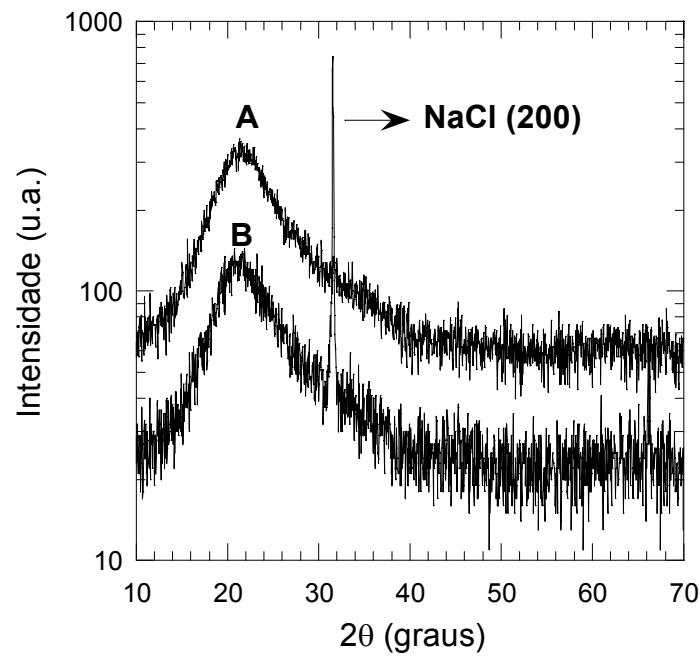


Figura 3.13 Percentagem de átomos de sódio e de cloro em função do ângulo de análise do XPS.

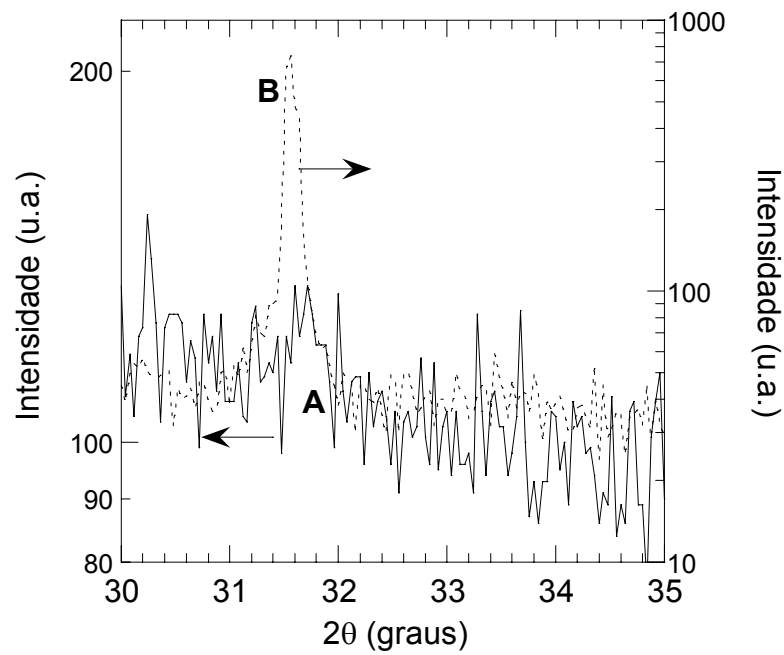
Em resumo, para as amostras do Tipo I, a compensação de carga para grupos opostos de polielectrólitos predomina, enquanto que para as amostras do Tipo II a lavagem está na origem do aumento de contraíões, provocando uma forte interacção. Uma vez que a formação de cristalitos de NaCl pode resultar de interacções fortes entre contraíões, decidiu-se verificar a sua presença por difracção de raios X.

3.6 Difracção de raios X

O aspecto opaco das amostras do Tipo II sugere a presença de cristais ou cristalitos de NaCl no filme. Para verificar tal hipótese mediram-se os difractogramas de raios X, para verificar a presença de cristais de cloreto de sódio (NaCl) nos filmes (PAH/PSS)₈, nos dois tipos de amostras. As curvas A e B da figura 3.14 a) mostram os espectros de difracção de raios X, respectivamente, para uma amostra do Tipo I de (PAH/PSS)₁₆ e para uma amostra do Tipo II de (PAH/PSS)₈. As amostras foram ambas preparadas com uma concentração de 0,3 M de NaCl. Os espectros revelam picos de difracção correspondentes aos planos (200) e (400) do NaCl, menos intensos para as amostras do Tipo I, como se observa nos difractogramas da figura 3.14 b). Os planos (h00) indicam também a orientação dos cristais paralela à superfície do filme.



a)



b)

Figura 3.14 a) e b) Difractogramas de raios X de filmes PAH/PSS. A curva A foi obtida com um filme de PAH/PSS com 16 bicamadas, do Tipo I lavado com água, enquanto a curva B foi obtida com um filme de PAH/PSS com 8 bicamadas, do Tipo II lavado com uma solução de sal de 0,3 M de NaCl.

A formação de cristais de sal pode também justificar as diferenças na rugosidade observadas nos filmes camada-sobre-camada, obtidas a partir de soluções com concentrações de sal diferentes. De facto, observa-se que concentrações de sal mais elevadas, conduzem a valores mais baixos de rugosidade. Medidas topográficas obtidas por microscopia de força atómica realizadas por Fery e colaboradores [74], efectuadas em filmes camada-sobre-camada de poli(ácido acrílico) PAA/poli(alilamina) (PAH), preparados a partir de soluções destes polielectrólitos com cloreto de sódio (NaCl) numa concentração de 0,2 M e, lavados em água pura, revelaram valores de rugosidade maiores do que os preparados com soluções de 0,2 M de NaCl e lavados com uma solução aquosa de 0,2 M de NaCl [74].

3.7 Caracterização de filmes automontados por microscopia de força atómica

Com o objectivo de se estudarem as alterações morfológicas a ocorrerem nos filmes camada-sobre-camada, realizaram-se medidas de topografia de superfície por microscopia de força atómica (AFM). Para estes estudos prepararam-se filmes de (PAH/PSS)₂, sobre substratos de silício a partir de soluções com concentrações de 0 M e 0,5 M NaCl, lavados com água pura e, um filme obtido a partir de soluções com 0,5 M, lavado em solução aquosa de NaCl com a mesma concentração após adsorção de cada camada. O tempo de adsorção de cada camada foi de 10 minutos. As imagens topográficas destes filmes encontram-se representadas nas figuras 3.15, 3.16 e 3.17. As topografias dos filmes foram obtidas por microscopia de força atómica a operar no modo não-contacto com uma janela de observação de $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}^2$ utilizando uma ponta de silício com uma constante de força de 35 N/m e uma frequência de ressonância de cerca de 100 kHz. As pontas de prova utilizadas têm um raio menor do que 10 nm até um máximo de 15 nm.

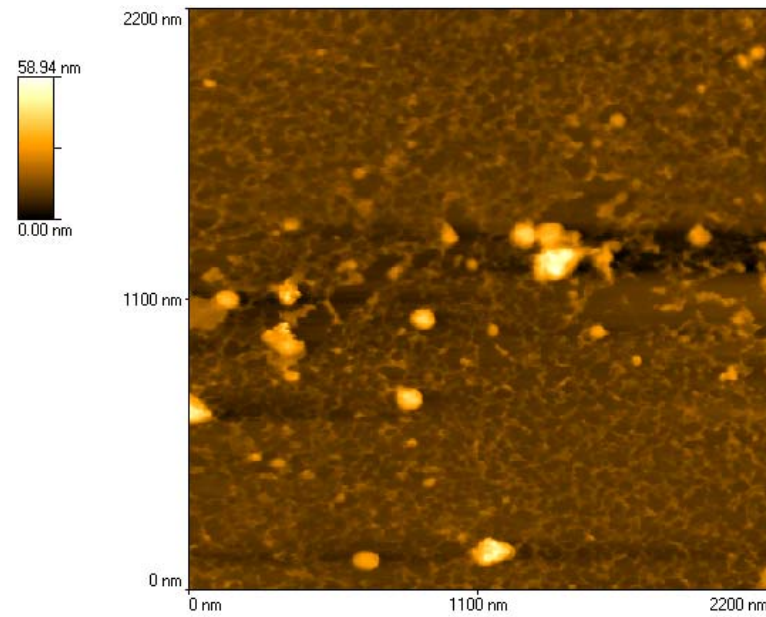


Figura 3.15 Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica, de um filme de PAH/PSS com duas bicamadas, com uma concentração de 0 M, lavado com água pura. A área de varrimento é de $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}^2$.

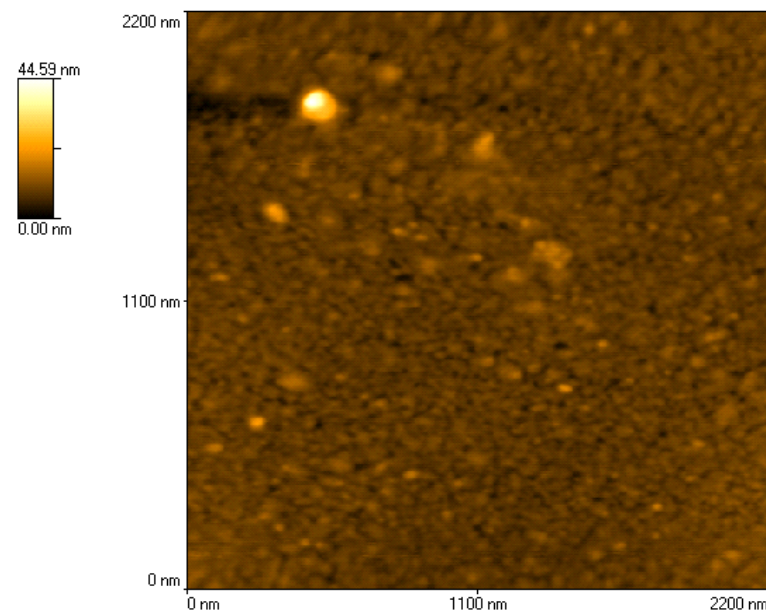


Figura 3.16 Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica, de um filme de PAH/PSS com duas bicamadas, com uma concentração de 0,5 M de NaCl, lavado com água pura. A área de varrimento é de $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}^2$.

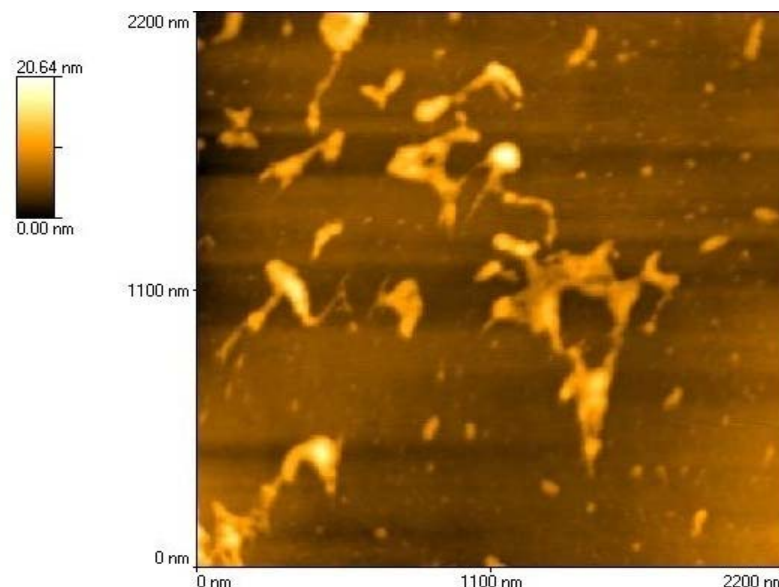


Figura 3.17 Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica, de um filme de PAH/PSS com duas bicamadas, com uma concentração de 0,5 M de NaCl, lavado numa solução aquosa de NaCl. A área de varrimento é de $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}^2$.

A partir das topografias obtidas foram calculadas a rugosidade, raio médio do grão e o número de grãos [137]. Estes valores foram obtidos numa área de $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}^2$. Na tabela 3.3, encontram-se indicados os valores de rugosidade, raio médio do grão e o número de grãos obtidos.

Tabela 3.3 Parâmetros morfológicos, rugosidade, raio médio do grão e número de grãos, de filmes (PAH/PSS)₂ preparados em diferentes condições e, cujas topografias foram medidas numa área de $2,2 \times 2,2 \mu\text{m}^2$.

Concentração de sal (M)	Solução de lavagem	Rugosidade (nm)	Raio médio do grão (nm)	Número de grãos
0	água pura	4 ± 1	$7,5 \pm 0,1$	10500
0,5	água pura	$1,9 \pm 0,1$	$12,2 \pm 0,3$	6730
0,5	cloreto de sódio (NaCl)	$2 \pm 0,3$	$6,6 \pm 0,2$	10766

Destes resultados pode concluir-se que a rugosidade diminui quando os filmes são preparados com sal o que está de acordo com o observado por Ferreira e colaboradores [138], em filmes de PAH/PAZO com uma bicamada. Deve ainda salientar-se, que o raio médio dos grãos aumenta, e que o número de grãos diminui, quando os filmes são preparados com sal e lavados com água. No entanto, quando os filmes são lavados com sal a rugosidade aumenta ligeiramente, comparado com os filmes preparados com sal e lavados com água, em que o raio médio do grão decresce e o número de grãos aumenta.

3.8 Localização dos contraíões

Com o fim de se localizarem cristais de NaCl efectuou-se uma análise resolvida em ângulo por XPS, direccionada para as regiões do sódio e do cloro. Os resultados revelaram que o sódio e o cloro nas formas menos oxidadas, diminuem a ângulos mais elevados, indicando que parte dos contraíões se encontram na superfície da amostra parte esta que se revela ser dependente da concentração de sal. Ajustando os espectros do sódio a dois ou três picos e os do cloro em dois doubletos (quatro picos), o sódio e o cloro podem ser classificados em duas classes, respectivamente, para altas e baixas energias pelo que, as respectivas percentagens, podem ser determinadas para uma dada amostra. As classes de mais baixa energia, Na_{IBE} e Cl_{IBE}, também se encontram listadas na tabela 3.2, já referenciada neste capítulo, podem somente ser explicadas tendo em conta que a percentagem dos iões de NaCl, para os picos das energias mais baixas se pode associar, às ligações dos contraíões com os polielectrólitos, contraíões interiores, e que os picos de energias mais altas, se podem associar a ligações inter-contraíões. Estas ligações entre contraíões podem esclarecer sobre a presença de cloreto de sódio sob a forma de sal na superfície do filme. Para confirmar se os iões de sódio e cloro estão na superfície do filme do Tipo II, algumas amostras foram lavadas com água pura e os espectros de XPS foram então medidos. As razões, [Na]/[S] e [Cl]/[N], para as amostras do Tipo II, lavadas com água pura, estão perto dos valores obtidos para amostras do Tipo I, significando que o sódio e o cloro foram removidos das

amostras. Contudo, as razões $[Na]/[S]$ e $[Cl]/[N]$ são ainda mais elevadas para as amostras lavadas do Tipo II, do que para as amostras do Tipo I, o que indica que alguns iões não foram removidos pela lavagem. Esta conclusão é também suportada pelos valores das razões, $[Na]/[C]$ e $[Cl]/[C]$.

Na figura 3.18, encontram-se representadas as razões de percentagens, $[Na]/[S]$ e $[Cl]/[N]$, para as amostras do Tipo II em função da concentração de sal, considerando a percentagem inicial total destes elementos bem como a percentagem dos elementos Na e Cl com energia de ligação mais baixa, respectivamente, Na_{IBE} e Cl_{IBE} .

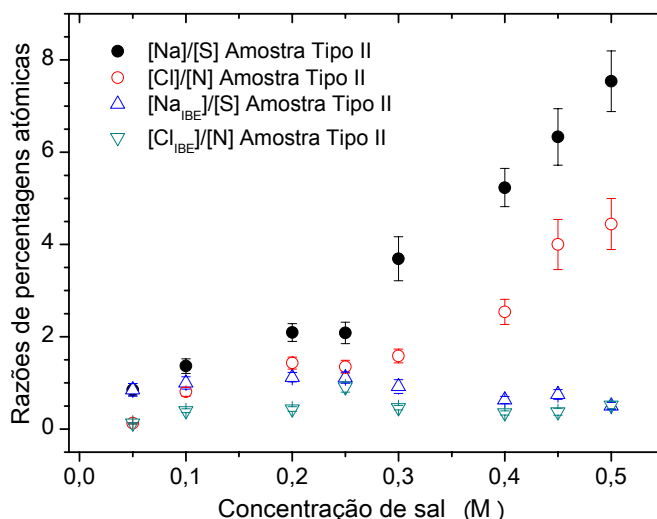
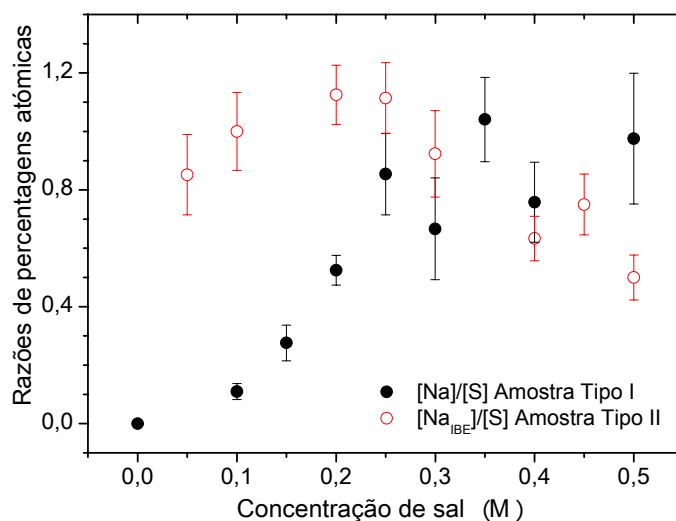


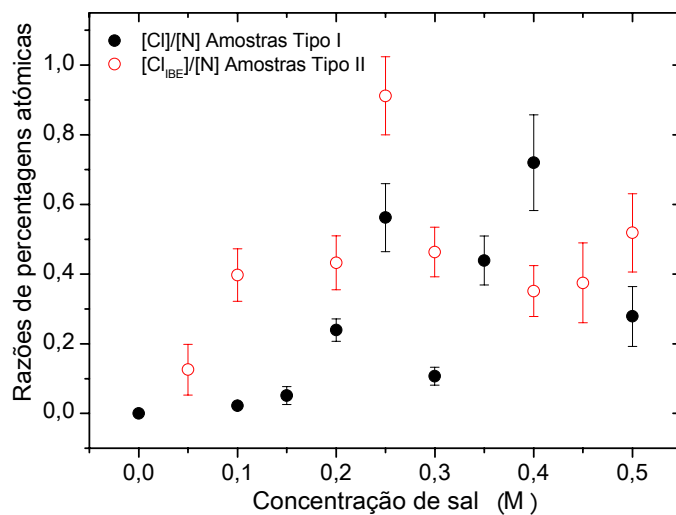
Figura 3.18 Razões de percentagens atômicas de $[Na]/[S]$ e $[Cl]/[N]$ em função da concentração de NaCl nas soluções de polieletrólitos para amostras do Tipo II. Os círculos vazios e a cheio correspondem, às razões de percentagens de $[Cl]/[N]$ e $[Na]/[S]$, respectivamente. $[Na_{IBE}]/[S]$ e $[Cl_{IBE}]/[N]$ são representadas respectivamente, pelos triângulos invertidos a cheio e vazios e são as razões que consideram as percentagens dos elementos Na e Cl ligados com energias mais baixas.

Verifica-se que as razões $[Na_{IBE}]/[S]$ e $[Cl_{IBE}]/[N]$, aumentam com a concentração de sal do polieletrólito até se alcançarem valores constantes. Contudo, para o caso de amostras preparadas a partir de soluções sem sal, não se verifica a presença de contraíões e ao aumentar-se a concentração de sal da solução, a razão entre os contraíões do interior à do grupo iónico do polieletrólito associado é constante. A figura 3.19 a) mostra o traçado das razões de percentagens, $[Na]/[S]$ e $[Na_{IBE}]/[S]$,

para as amostras, do Tipo I e do Tipo II, respectivamente e a figura 3.19 b) mostra o traçado das razões de percentagens de $[Cl]/[N]$ e $[Cl_{IBE}]/[N]$, para o mesmo tipo de amostras.



a)



b)

Figura 3.19 a) Razões de percentagens atômicas de $[Na]/[S]$, para amostras do Tipo I, representadas pelos círculos vazios e $[Na_{IBE}]/[S]$ para amostras do Tipo II, representadas pelos círculos a cheio, obtidas por XPS, em função da concentração de sal; **b)** Razões de percentagens atômicas de $[Cl]/[N]$ para amostras do Tipo I, representadas pelos círculos a cheio e $[Cl_{IBE}]/[N]$ para amostras do Tipo II, representadas pelos círculos vazios, obtidas por XPS, em função da concentração de sal.

Destes gráficos, pode observar-se que para amostras preparadas com concentrações de sal superiores a 0,3 M, as razões de percentagens $[Na]/[S]$ e $[Na_{IBE}]/[S]$ tendem para 0,8, enquanto as razões de percentagens $[Cl]/[N]$ e $[Cl_{IBE}]/[N]$ tendem para 0,5. Isto sugere que a quantidade relativa de contraíões no interior da amostra é independente da solução de lavagem para concentrações de sal elevadas. Contudo, amostras preparadas com uma concentração de sal inferior a 0,3 M e lavadas com água, revelam quantidades relativas de contraíões mais baixas. Finalmente, é interessante verificar que, se $[NH_3^+]$ for considerado em vez de $[N]$, como se pode observar do gráfico da figura 3.20, onde as razões $[Cl_{IBE}]/[N]$ e $[Cl_{IBE}]/[NH_3^+]$ para as amostras do Tipo II se encontram representadas em função da concentração de sal do polielectrólito, a dispersão de dados diminui, sugerindo que o número de contraíões é dependente do número de grupos iónicos.

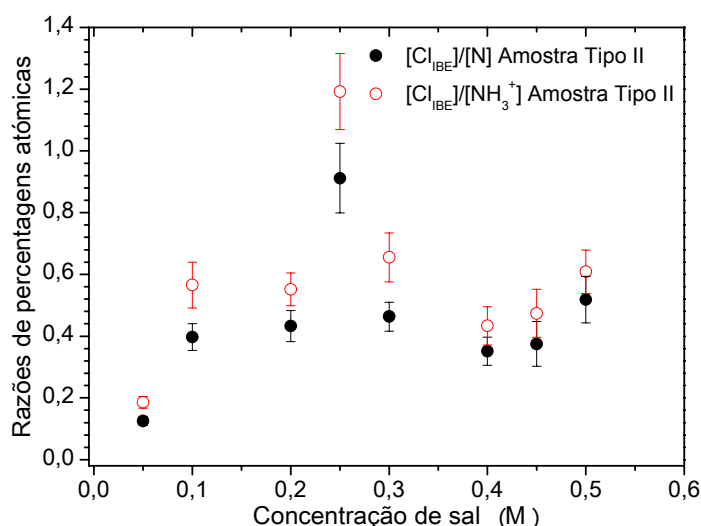


Figura 3.20 Razões de percentagens atómicas de $[Cl_{IBE}]/[N]$ e $[Cl_{IBE}]/[NH_3^+]$, obtidas por XPS, em função da concentração de sal para amostras do Tipo II. Os círculos a cheio referem-se à razão $[Cl_{IBE}]/[N]$, enquanto os círculos vazios se referem às razões $[Cl_{IBE}]/[NH_3^+]$.

3.9 Quantidade de contraíões

O crescimento dos filmes camada-sobre-camada foi monitorizado medindo-se os espectros de UV-visível após a adsorção de cada bicamada. Observou-se um aumento linear com o número de bicamadas da absorvância máxima que corresponde à banda de absorção do PSS a 225 nm (ver figura 3.4). A quantidade média adsorvida por bicamada pode ser calculada a partir do declive destas curvas e ser traçada em função da concentração de sal da solução do polieletrólito, como está representado no gráfico da figura 3.21.

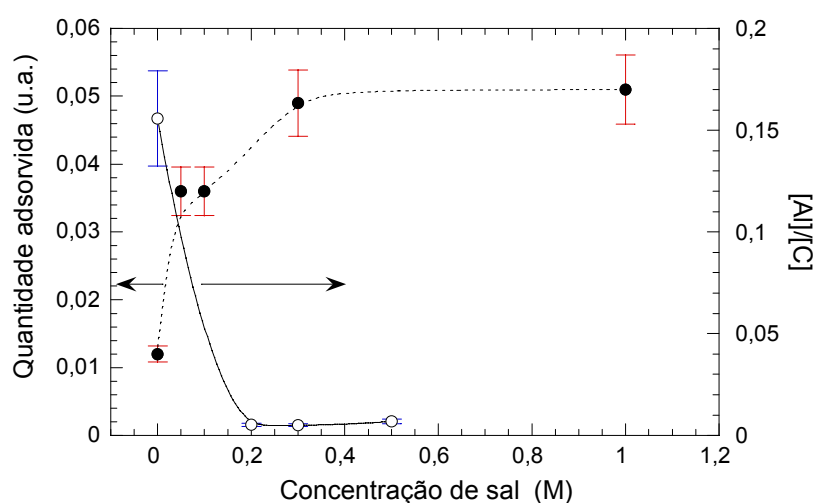


Figura 3.21 Quantidade de PSS adsorvido por bicamada, círculos a cheio e razão $[Al]/[C]$, círculos vazios. As linhas a contínuo e a tracejado servem apenas para orientação visual.

Neste caso, as amostras do Tipo II, foram lavadas com água a fim de evitar opacidade.

Verifica-se um aumento até um valor constante da quantidade adsorvida, o que está de acordo com os resultados obtidos para a espessura por bicamada da quantidade adsorvida por bicamada obtidos por Ladam e colaboradores [40], para amostras preparadas com os mesmos polieletrólitos. A razão da percentagem atômica de $[Al]/[C]$, para amostras do Tipo I, é também mostrada no gráfico da figura 3.21, onde se pode observar um comportamento similar ao que se obteve para a quantidade adsorvida por bicamada, sendo os valores alcançados para as mesmas concentrações de sal da solução de polieletrólito. Uma vez que a quantidade

adsorvida por bicamada se torna constante, para concentrações acima de 0,3 M (figura 3.21), a concentração de enxofre por bicamada tenderá também para valores constantes acima destas concentrações. Consequentemente, a percentagem de sódio interno, $[Na_{IBE}]$, tende também para um valor constante para as mesmas concentrações de sal, visto que a razão, $[Na_{IBE}]/[S]$, também alcança um valor constante, como se pode ver na figura 3.19 a). As mesmas conclusões podem ser tiradas no que diz respeito ao comportamento da percentagem de cloro interno.

3.10 Discussão

De acordo com o que é aceite para a adsorção de polielectrólitos sobre superfícies, o aumento da força iónica utilizando iões monovalentes faz com que a quantidade adsorvida aumente até um valor máximo, depois da qual a quantidade adsorvida tende a diminuir para valores próximos de zero [139,140]. O aumento da quantidade adsorvida é causado por um efeito de blindagem devido à diminuição na repulsão entre segmentos dos polielectrólitos, o chamado efeito adsorção *screening enhanced* [139]. A diminuição para zero, depois de atingido o máximo, é atribuída ao enfraquecimento do polielectrólito para com a superfície devido aos iões nesta adsorvidos, isto é, devido ao efeito de blindagem que tende a fazer diminuir a quantidade adsorvida.

Para as amostras analisadas, apenas o efeito de adsorção do tipo *screening-enhanced* é esperado, visto as forças iónicas não serem suficientemente elevadas. De facto, a presença de sódio e de cloro nas amostras, confirma que o efeito de adsorção *screening enhanced* está a ocorrer.

A presença de contraíões em filmes LbL foi explicada por Riegler e Essler [81] com base em resultados teóricos [141-143] os quais consideram uma distância média entre as cargas do polielectrólito menor do que o comprimento de Bjerrum [144]. Assim, os filmes LbL devem conter contraíões imobilizados ou condensados perto das cadeias dos polielectrólitos. Esta condensação, chamada condensação de Manning [141,142], aparece quando a carga eléctrica do polielectrólito é elevada. Para o caso de PAH, a distância entre cargas eléctricas é menor do que o comprimento de Bjerrum e os

valores das tabelas 3.1 e 3.2 indicam que a carga eléctrica no PAH é praticamente constante para o mesmo tipo de filme, independentemente da concentração de sal. Isto corresponde a aproximadamente 80% do grau de ionização do PAH, para as amostras do Tipo I e do Tipo II. Visto que os filmes PAH/PSS formados são estáveis, a densidade de carga eléctrica deve estar acima da densidade crítica de carga [145]. A presença de cristalitos de NaCl nestes filmes, é mais uma evidência da condensação de iões junto das moléculas dos polielectrólitos.

Deve ainda mencionar-se que a percentagem de oxigénio, nas amostras do Tipo I e do Tipo II, é superior a três vezes a percentagem de enxofre, provavelmente porque as amostras se encontram altamente hidratadas. Este resultado está de acordo com Steiz e colaboradores [146], que estimaram uma quantidade de água de 40% em filmes camada-sobre-camada, de PAH/PSS e, também de acordo com resultados de espectroscopia de infravermelho obtidos em filmes de POMA/PVS que revelaram a presença de grupos OH, que não são intrínsecos a estes polielectrólitos [147]. Além disso, medidas NMR efectuadas, em amostras de poli(cloreto de dimetildialilamónio) PDDA/PSS, mostraram que as moléculas de água têm menor mobilidade e interagem mais com os polielectrólitos em filmes LbL, do que em complexos do polímero, produzidos com os mesmos polielectrólitos. Este comportamento é atribuído à presença de contraíões [148]. Importa aqui ainda referir que, embora as moléculas de água tendam a associar-se preferencialmente ao PSS, observa-se que elas se associam apenas com o cloreto do poli(cloreto de dimetildialilamónio), quando este polielectrólito dá forma às superfícies exteriores do filme onde os contraíões estão localizados. Todos estes resultados explicam a carga positiva total obtida, para os filmes do Tipo I e do Tipo II, apesar do polielectrólito aniónico PSS estar na camada exterior dos filmes LbL. Uma vez que este polielectrólito aniónico é altamente higroscópico, mais contraíões de sódio se espera que estejam associados com estas moléculas de água. Na ausência de iões de sal, a carga total é aproximadamente nula, desde que os contraíões iniciais do polielectrólito compensem a carga eléctrica da última camada de PSS. Finalmente, a condensação de contraíões e moléculas de água perto dos grupos iónicos de polielectrólito, conduz a um aumento no tamanho iónico efectivo do grupo ionizado do polielectrólito e explicam o aumento na espessura do filme com a força iónica, até um valor

constante. Consequentemente, é formada uma região rica em contraíões e moléculas de água, entre os grupos iónicos dos polielectrólitos opostos, comportando-se como uma rede iónica. Estas regiões contribuíram para a formação de nanocristalitos de NaCl, depois do excesso de água ser removido na sequência da secagem do filme. O processo de secagem da camada seguinte pode afectar a quantidade e o tamanho de nanocristalitos de NaCl [46], pelo que importa referir que estes filmes foram deixados secar à temperatura ambiente.

3.11 Conclusões

Foi estudada a presença de contraíões em filmes camada-sobre-camada, por espectroscopia fotoelectrões de raios X. O estudo incidiu sobre dois tipos de amostras, do Tipo I em que é feito o enxaguamento em água pura e do Tipo II em que o enxaguamento é feito em solução aquosa de cloreto de sódio.

Verificou-se através dos espectros de XPS obtidos, a existência de contraíões nos filmes do Tipo II, isto é, nos filmes enxaguados numa solução aquosa de cloreto de sódio. A presença de contraíões foi confirmada posteriormente, por medidas de difracção de raios X, que revelaram a presença de cristalitos de NaCl na superfície do filme. A quantidade de contraíões, bem como a suas posições nos filmes pode ser explicada pelo modelo teórico de Manning, mais conhecido pela condensação de Manning.

Ainda neste capítulo, os filmes camada-sobre-camada de (PAH/PSS)₂, foram caracterizados por microscopia de força atómica, a fim de se calcular o valor da sua rugosidade em função da concentração de sal. O comportamento do tamanho e do número de grãos está de acordo com a diminuição da rugosidade já que o aumento do raio médio do grão com a diminuição do número de grãos, é consistente com coalescência de partículas ou interdifusão de cadeias poliméricas. Este resultado está de acordo com Ferreira e colaboradores [137] e ainda com Dubas, Fery, Mcaloney, respectivamente [73-75] que mostram a influência do sal na rugosidade dos filmes.

CAPÍTULO 4 EFEITO DA SECAGEM NA QUANTIDADE DE CONTRAIÇÕES

4.1 Nota introdutória

Neste capítulo é descrita a influência do processo de secagem na quantidade de contraíções presentes nos filmes camada-sobre-camada de PAH/PSS, preparados a partir de soluções de polielectrólitos com diferentes concentrações de sal.

4.2 Dependência dos contraíções em função da concentração de sal

Tal como foi referido no capítulo anterior, a presença de sal nas soluções do polielectrólito, dá origem à presença de contraíções nos filmes camada-sobre-camada, sendo a quantidade destes contraíções dependente do tipo de soluções de lavagem nomeadamente água pura ou solução de NaCl com a mesma concentração da solução de polielectrólitos. Verificou-se ainda, que os contraíções formam cristais de NaCl e conduzem à diminuição da rugosidade da superfície dos filmes, rugosidade esta que também revelou ser dependente do processo de secagem [149]. Estando este efeito muito pouco estudado no que diz respeito à formação de filmes camada-sobre-camada, importa clarificar o efeito da secagem na quantidade de contraíções presentes nos filmes. Neste contexto, foi determinada por XPS a composição de filmes secos após a adsorção de cada camada e, determinadas as percentagens atómicas dos seus elementos. Os espectros de XPS, revelaram a presença de carbono (C), enxofre (S), oxigénio (O), azoto (N), sódio (Na) e cloro (Cl) e permitiram obter o comportamento das percentagens atómicas destes elementos, apresentadas na tabela 4.1, para várias concentrações de sal. Para comparação foram usados os resultados obtidos para as amostras molhadas, referidos, na tabela 3.1, do capítulo anterior.

Tabela 4.1 Composição em percentagem dos elementos, obtidos dos espectros de XPS medidos a um ângulo de análise de 0° , de filmes de (PAH/PSS)₈, preparados com várias concentrações de sal, enxaguados com água ultra pura e secos após a adsorção de cada camada.

[N] representa a percentagem atómica total de azoto.

CS (M)	[C] (%)	[O] (%)	[N] (%)	[-NH ₃ ⁺] (%)	[S] (%)	[Cl] (%)	[Na] (%)
0,20	72,7±0,7	17,5±0,2	5,2±0,3	4,9±0,3	4,1±0,2	0,12±0,02	0,13±0,03
0,30	72,3±0,7	16,6±0,2	5,9±0,3	4,7±0,3	4,1±0,2	0,18±0,04	0,43±0,09
0,35	72,1±0,7	18,7±0,2	4,1±0,2	3,8±0,2	3,9±0,2	0,16±0,03	0,86±0,10
0,40	72,9±0,7	17,3±0,2	5,0±0,3	4,6±0,3	4,1±0,2	0,11±0,02	0,51±0,02
0,45	70,5±0,7	18,5±0,2	5,6±0,3	4,3±0,2	4,7±0,2	0,17±0,03	0,29±0,06
0,50	71,1±0,7	18,4±0,2	5,6±0,3	5,4±0,3	4,5±0,2	0,15±0,03	0,27±0,05

Nas figuras 4.1 e 4.2, as razões de percentagens de [Na]/[S] e [Cl]/[N] respectivamente, encontram-se representadas em função da concentração de sal da solução dos polielectrólitos, para ambos os tipos de amostras. Estas razões foram as escolhidas, por serem as representativas das quantidades de contraíões dos polielectrólitos utilizados.

Dos gráficos das figuras 4.1 e 4.2 observa-se, que para amostras molhadas as percentagens relativas de contraíões [Na]/[S] e [Cl]/[N] aumentam até uma concentração de sal de 0,3 M e, tendem para valores médios de respectivamente 0,8 e 0,5, enquanto que para amostras secas, as mesmas percentagens relativas de contraíões, tendem para valores médios respectivamente de 0,08 e 0,03, para a mesma concentração de sal.

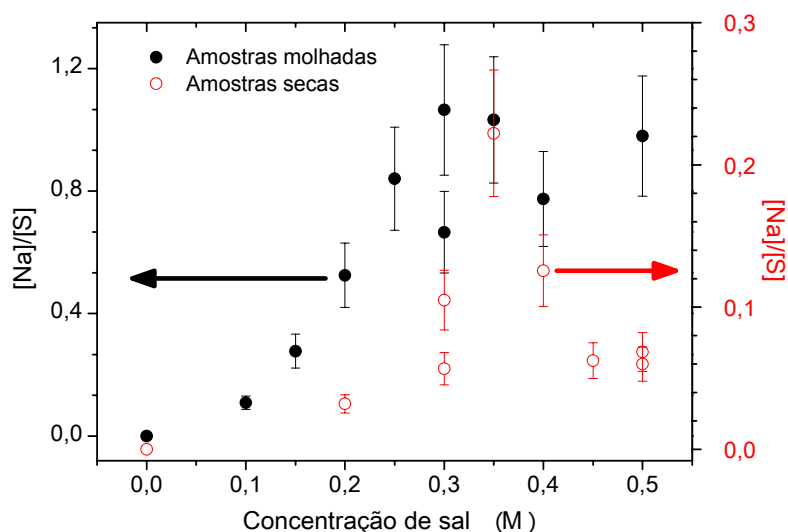


Figura 4.1 Razões de percentagens de $[Na]/[S]$ de amostras molhadas e secas, obtidas a partir dos espectros de XPS, em função da concentração de sal.

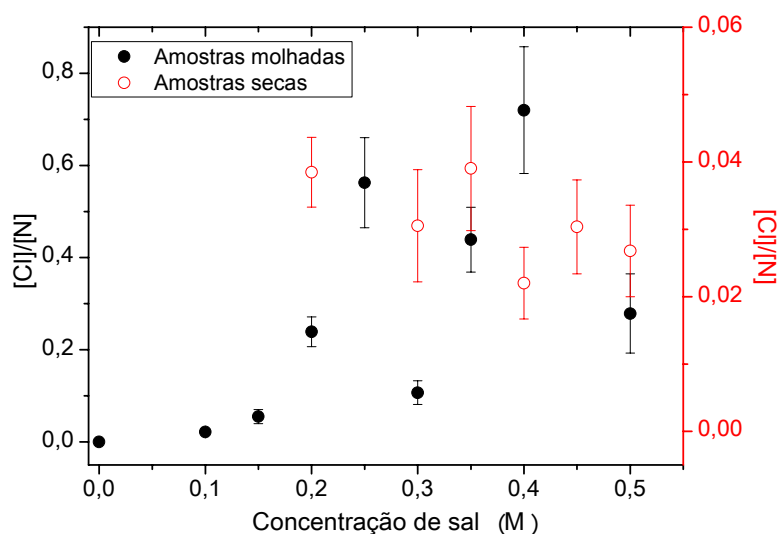


Figura 4.2 Razões de percentagens atômicas de $[Cl]/[N]$ de amostras molhadas e secas, obtidas a partir dos espectros de XPS, em função da concentração de sal.

Os valores obtidos para as amostras secas indicam que a compensação de carga resulta da interacção entre os grupos iónicos dos polielectrólitos usualmente designada por compensação de carga intrínseca. Os valores das razões $[Na]/[S]$ e $[Cl]/[N]$ obtidos para as amostras molhadas levam-nos a colocar questões,

nomeadamente sobre, *o que garante a coesão dos polielectrólitos quando a razão $[Na]/[S]$ está perto da unidade e de como se ligam os grupos PSS com os grupos PAH*. Mais ainda, a compensação de carga extrínseca, atribuída a pequenos iões, deverá também desempenhar um papel importante, sendo por isso necessário saber qual a razão que leva o processo de secagem a originar uma diminuição de uma ordem de grandeza naquelas razões.

A presença de contraíões nos filmes camada-sobre-camada, pode ser explicada pela condensação de Manning [141], que é facilitada pelas moléculas de água que se encontram junto dos grupos iónicos dos polieléctrolitos. Este processo conduz ao aumento efectivo no tamanho do grupo iónico do polielectrólito, consistente com o aumento observado na espessura do filme com a força iónica até um valor constante. A espessura do filme é também influenciada pela conformação do polímero, a qual por sua vez depende da compensação de carga e da concentração de sal. Importa aqui observar que ambos os tipos de filmes foram preparados a partir de soluções com moléculas de polielectrólito que se encontravam completamente carregadas, isto é, com um grau de ionização perto da unidade. Para ambos os tipos de amostras a quantidade de contraíões aumenta de forma não monotónica, revelando ambas o mesmo comportamento com a concentração de sal. Contudo, a quantidade de contraíões para as amostras secas é uma ordem de grandeza inferior. Os resultados sugerem ainda que o processo que conduz à agregação dos contraíões aos grupos iónicos, depende de uma concentração de sal inicial de cerca de 0,3 M, acima da qual o número de contraíões em filmes PAH/PSS tende para um valor de saturação. Como os resultados são similares, as curvas apresentam o mesmo comportamento geral para ambos os tipos de amostras, pelo que o processo envolvido deverá ser o mesmo. Consequentemente, a secagem afecta apenas a quantidade de contraíões e não influencia o processo de agregação dos contraíões perto dos grupos iónicos. Deve ainda sublinhar-se que os filmes molhados e secos foram ambos preparados a partir de soluções de polielectrólitos nas mesmas condições durante a adsorção de cada camada. A explicação para a diminuição do número de contraíões quando as amostras são secas terá em linha de conta a remoção do sal após secagem, aspecto que será discutido na secção que se segue.

4.3 Presença de moléculas de água nos filmes camada-sobre-camada

No que diz respeito à presença de moléculas de água nos filmes camada-sobre-camada, importa antes de mais referir alguns aspectos que se consideram relevantes. Durante as medidas de XPS, as amostras são colocadas em ultra alto vácuo, durante várias horas, o que significa que as moléculas de água presentes na superfície, que não se encontrem ligadas serão removidas. Contudo, as moléculas de água ligadas dificilmente serão removidas, a avaliar pelo elevado coeficiente de adesão que apresentam à superfície em sistemas de alto ou ultra alto vácuo [150]. Isto significa que se espera que as moléculas de água, se encontrem presentes em ambos os tipos de amostras, o que se confirma pela presença de picos de oxigénio nos espectros de XPS e pela não dependência da concentração de sal, das razões de percentagens atómicas de $[O]/[C]$ para as amostras molhadas e secas, com valores respectivamente de $0,28 \pm 0,01$ e $0,25 \pm 0,01$. Uma vez que os átomos de oxigénio estão associados aos grupos de enxofre e às moléculas de água, os valores das razões de percentagens $[O]/[C]$ mais elevados, obtidos para as amostras molhadas, indicam que as amostras molhadas têm quantidades de oxigénio ligeiramente mais elevadas. Assim, a presença de moléculas de água, em filmes camada-sobre-camada pode ser confirmada pelo espectro de XPS, através do elemento oxigénio. A região O 1s do espectro de XPS obtido a uma incidência de 0° , em amostras molhadas e secas, preparadas com uma concentração de sal de 0,4 M de NaCl, encontram-se representados, respectivamente, nas figuras 4.3 e 4.4.

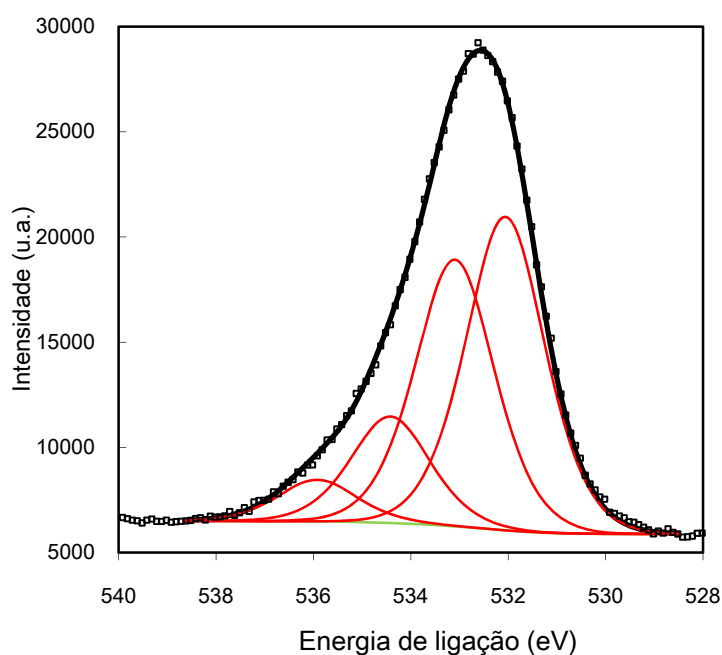


Figura 4.3 Espectros de XPS de O 1s, obtidos a um ângulo de análise de 0° em amostras molhadas, preparadas com uma concentração de sal de 0,4 M de NaCl. As curvas a vermelho correspondem a 531,9 eV, 533,0 eV, 534,2 eV e 535,9 eV e representam as quatro componentes ajustadas aos resultados experimentais. Os satélites da fonte foram corrigidos e o desvio de carga corrigido.

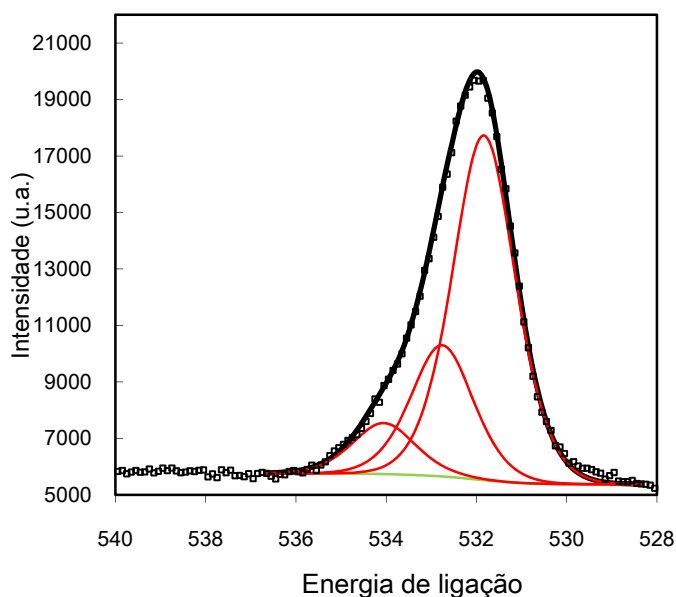


Figura 4.4 Espectros de XPS de O 1s, obtidos a um ângulo de análise de 0° em amostras secas, preparadas com uma concentração de sal de 0,4 M de NaCl. As curvas a vermelho correspondem a 531,9 eV, 533,0 eV, 534,2 eV e representam as três componentes ajustadas aos resultados experimentais. Os satélites da fonte foram corrigidos e o desvio de carga corrigido.

Na região das energias de ligação correspondentes à região O 1s, ambas as amostras se apresentam com três componentes centradas respectivamente nas energias $531,9 \pm 0,2$, $533,0 \pm 0,2$ e $534,2 \pm 0,2$ eV.

O primeiro é atribuível ao oxigénio no grupo sulfónico [151] e o terceiro, à água aprisionada no filme polimérico [152]. O segundo pode ser associado ao oxigénio do grupo sulfónico ligado a moléculas de água. De facto, sabe-se que ligações de pontes de hidrogénio aumentam a energia de ligação do elemento que partilha o par isolado de electrões com o hidrogénio [153]. A razão aproximada de 2 entre a área do segundo para o terceiro componente, sugere que cada molécula de água liga a dois átomos de oxigénio do sulfonato. Para amostras molhadas a segunda e terceira componentes aumentam e uma quarta componente aparece centrada a $535,9 \pm 0,2$ eV, que se pode associar aos agregados de moléculas de água, aprisionadas no filme. O aumento na energia de ligação de O 1s, deve-se à partilha do par isolado de electrões com os átomos de hidrogénio de outras moléculas de água e está de acordo com o valor da energia de ligação de 537,1 eV medido para a água na forma de gelo [154]. Os resultados experimentais obtidos são consistentes com o mecanismo que está na origem da diminuição do número de contraíões em amostras secas. As moléculas de água e os contraíões encontram-se nas vizinhanças dos grupos iónicos do polielectrólito formando uma rede iónica, sendo que a secagem conduz a uma diminuição no número de moléculas de água, de tal forma que a rede iónica é desfeita e tendem a formar-se nanocristalitos de cloreto de sódio. Assim, quando o filme é novamente imerso na solução do polielectrólito seguinte, os nanocristais são dissolvidos e, conseqüentemente, parte dos iões de sódio e de cloro são removidos do filme.

Vale a pena mencionar que os filmes secos sob fluxo de azoto, apresentam quantidades mais baixas de sódio e cloro, a avaliar pelos valores das razões $[Na]/[S]$ e $[Cl]/[N]$, que se apresentam menores ou próximo dos obtidos para filmes secos à temperatura ambiente. Para comparação, preparou-se uma amostra a partir duma solução com uma concentração de sal de 0,3 M, na qual cada camada foi seca com um fluxo de azoto. Nesta amostra, as razões obtidas de $[Na]/[S]$ e $[Cl]/[N]$ alcançaram valores de, respectivamente, 0,057 e 0,065. Isto indica que o processo de secagem afecta a quantidade de contraíões retidos no filme e também explica a

dispersão encontrada nos valores obtidos para as razões dos contraíões observadas no gráfico da figura 4.1, nomeadamente para uma concentração de 0,3 M, onde se verifica a ocorrência de um máximo de $[Na]/[S]$. A quantidade relativa é da mesma ordem de grandeza, comparativamente com a encontrada para filmes secos à temperatura ambiente.

A presença de iões de sódio e de cloro, mesmo quando os filmes são secos sob fluxo de azoto podem explicar-se pela dificuldade na remoção de moléculas de água que estejam fortemente ligadas aos polielectrólitos nas redes iónicas formadas, como está representado na figura 4.5.

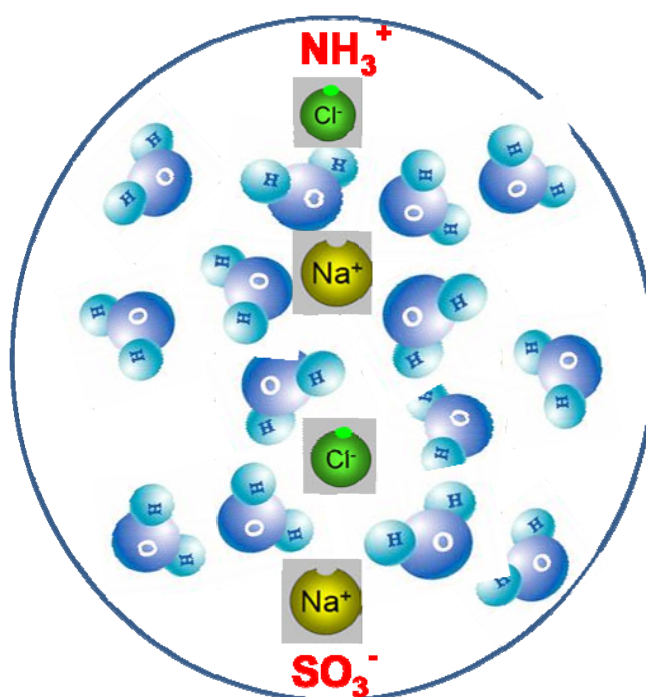


Figura 4.5 Esquema ilustrativo da formação de uma região rica em contraíões, moléculas de água e grupos iónicos de polielectrólitos de cargas opostas.

4.4 Quantidade adsorvida de polielectrólito

Do gráfico da figura 4.6 é possível observar que as razões atómicas de $[S]/[N]$, aumentam até à saturação com a concentração de sal, para amostras secas e molhadas. Os valores de saturação são aproximadamente 1,25 e 0,75 respectivamente para as amostras molhadas e secas.

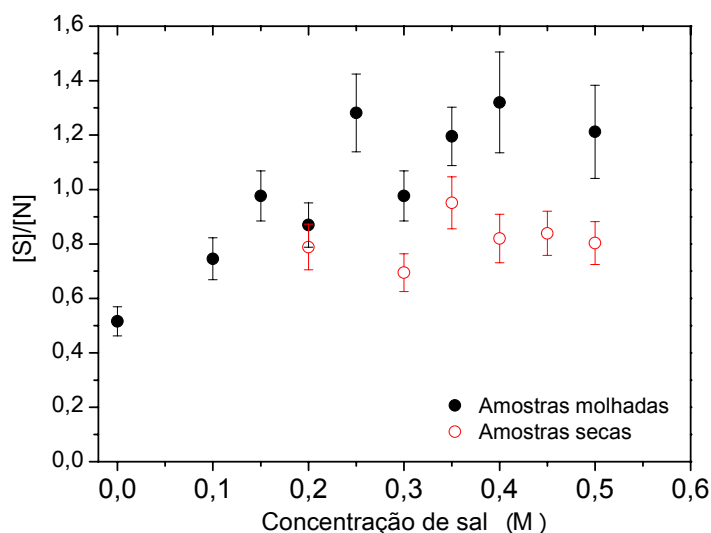


Figura 4.6 Razões de percentagens atômicas de $[S]/[N]$, obtidas a partir dos espectros de XPS, em função da concentração de sal. Os círculos a cheio e vazios correspondem, respectivamente, às amostras molhadas e secas.

O valor de saturação mais elevado para as amostras molhadas, pode ser explicado pelo aumento do número de grupos de enxofre ou, por uma diminuição do número de átomos de azoto nas amostras molhadas, comparativamente com as amostras secas. Traçando as razões das percentagens $[S]/[C]$, em função da concentração de sal para ambos os tipos de amostras, conforme representado no gráfico da figura 4.7, pode verificar-se que as razões $[S]/[C]$, são independentes da concentração de sal e que a quantidade relativa dos grupos de enxofre é similar, em ambos os tipos de amostras.

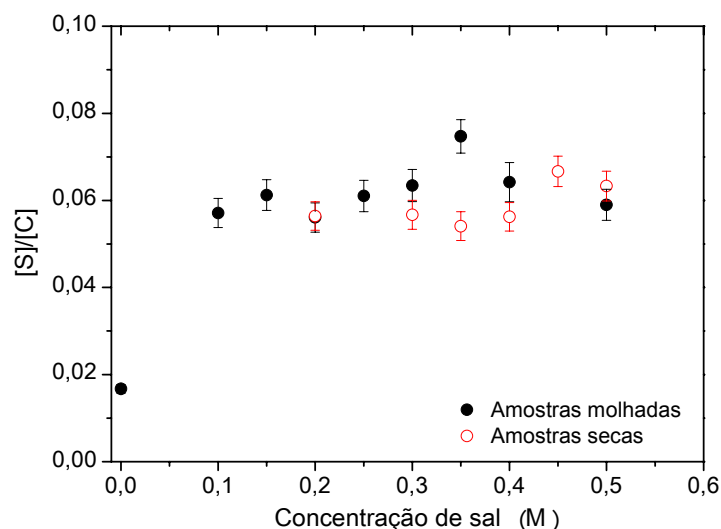


Figura 4.7 Razões de percentagens atômicas de $[S]/[C]$, obtidas a partir dos espectros de XPS, em função da concentração de sal. Os círculos a cheio e vazios correspondem, respectivamente, às amostras molhadas e secas.

Na figura 4.8, as razões das percentagens atômicas de $[N]/[C]$ encontram-se representadas em função da concentração de sal para ambos os tipos de amostras. Pode aqui observar-se que as razões de percentagens, $[N]/[C]$, são independentes da concentração de sal para as amostras secas e diminuem com a concentração de sal para as amostras molhadas. Para concentrações de sal baixas estas razões são similares para ambos os tipos de amostras. Pode então concluir-se que nas amostras molhadas a quantidade relativa de grupos de azoto é menor para concentrações de sal mais elevadas.

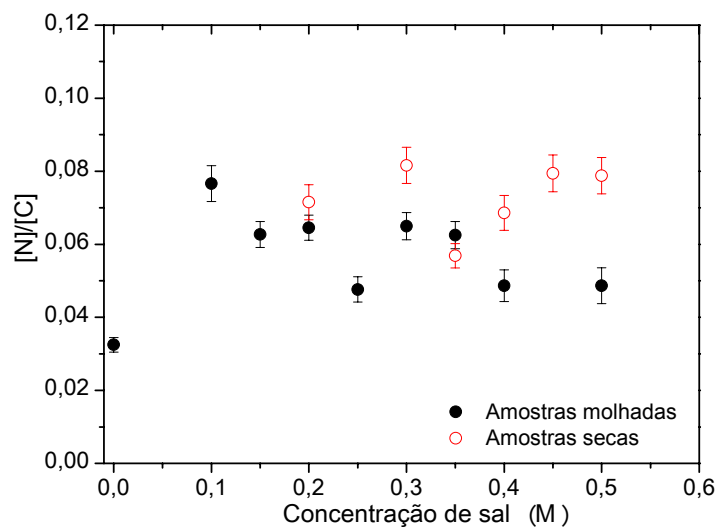


Figura 4.8 Razões de percentagens atômicas de $[N]/[C]$, obtidas a partir dos espectros de XPS, em função da concentração de sal. Os círculos a cheio e vazios correspondem, respectivamente, às amostras molhadas e secas.

A fim de se saber sobre a quantidade real adsorvida de enxofre, mediram-se os espectros de absorção óptica na região do UV-visível, região em que o anel benzénico do PSS absorve. Na figura 4.9 encontram-se representados os espectros de absorção entre 300 nm e 800 nm de filmes de $(PAH/PSS)_4$ molhados e secos.

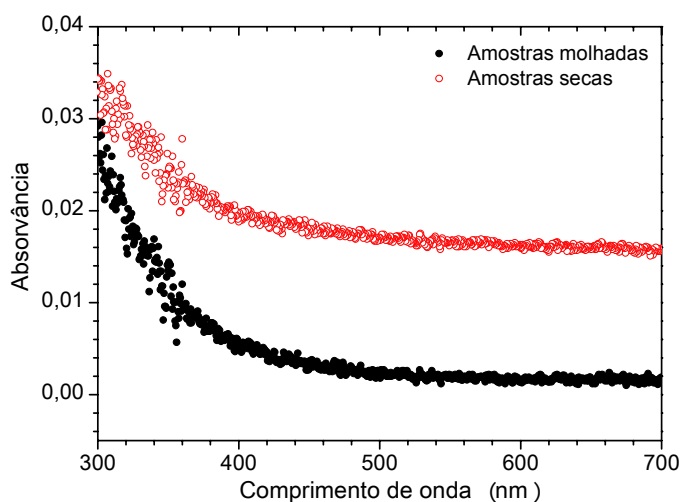


Figura 4.9 Espectro de absorção na região UV-visível de amostras molhadas e secas, de filmes $(PAH/PSS)_4$ preparados com uma concentração de 0,3 M de NaCl.

Estes espectros tomando o valor das absorvâncias a 300 nm em relação à linha de base do espectro, mostram que os filmes secos absorvem menos relativamente aos filmes molhados, significando que mais moléculas de PSS se encontram adsorvidas, e portanto mais átomos de enxofre estarão presentes nos filmes molhados, relativamente aos secos. O número de grupos azoto adsorvidos é mais elevado para as amostras secas, visto que a razão $[S]/[N]$, é mais elevada para as amostras molhadas a concentrações de sal elevadas. Estes resultados parecem estar em desacordo com o facto de que quando as amostras são secas, mais locais de adsorção se tornam disponíveis, para a adsorção do polieletrólito seguinte, à semelhança do que acontece com a adsorção de filmes de POMA/PVS [25] e, também para o caso filmes de (PANI-EB) e poli(p-fenileno vinileno) [155,67]. Este comportamento está ainda em desacordo com os resultados das referências [156] e [157], que mostram que a quantidade adsorvida de POMA depende do processo de secagem, aumentando com a rugosidade [158]. No entanto, Ferreira e colaboradores [159,160] encontraram valores de rugosidade em filmes PAH/PAZO secos com um fluxo de azoto, inferiores aos valores calculados para os filmes molhados. Além disso, o comportamento da quantidade adsorvida com a rugosidade inicial da superfície para filmes molhados e secos é semelhante ao obtido para o caso de filmes de POMA. Foi também observado um elevado número de grãos em filmes molhados de PAH/PAZO, em comparação com o observado para os filmes secos. Estes resultados sugerem que nos filmes secos ocorre agregação molecular ou coalescência. Foram também medidos os ângulos de contacto da água, nas superfícies de amostras molhadas e secas de filmes de $(PAH/PSS)_8$, tendo-se obtido os valores de $39,7^\circ \pm 0,5$ e $35^\circ \pm 1$ respectivamente para filmes molhados e secos. Estes valores são consistentes com o facto de os filmes molhados apresentarem rugosidades superiores à dos secos [161]. Assim, visto que a rugosidade é menor para as amostras secas, a quantidade absorvida de PSS também é menor.

4.5 Influência da secagem na concentração de carga do PAH

Visto que os processos de adsorção são controlados à partida pelas interações iónicas entre os grupos iónicos dos polielectrólitos NH_3^+ e SO_3^- , as quantidades relativa dos átomos de azoto e enxofre devem ser tidos em conta. Uma vez que os filmes foram preparados a partir de soluções aquosas de PSS com um pH próximo de 5, verifica-se a ionização completa do PSS o que significa que, a quantidade relativa de enxofre corresponde ao número de grupos iónicos deste polielectrólito. Contudo, o PAH não se encontra completamente ionizado, como se pode inferir dos valores das percentagens associadas aos grupos NH_2 e NH_3^+ , listadas na tabela 4.1. Estes valores foram obtidos, fazendo o ajuste dos espectros de XPS na região do azoto a componentes Gaussianas e Lorentzianas respectivamente em $401,0 \pm 0,2$ e $403,0 \pm 0,2$ eV, tendo sido imposto o constrangimento para os dois picos, uma mesma largura a meia altura de $2,1 \pm 0,1$ eV. Traçando as razões das percentagens de $[\text{NH}_3^+]/[\text{N}]$, para ambos os tipos de amostras, em função da concentração de sal, conforme se encontra representado no gráfico da figura 4.10, observa-se que a fracção de grupos de azoto electricamente carregados, isto é, o grau de ionização, é independente da concentração de sal para as amostras secas, com um valor médio de $0,94 \pm 0,02$. Este valor está próximo do obtido por Petrov [162], para valores de pH inferiores a 7, a partir de curvas de titulação potenciométricas obtidas em filmes de PAH/PSS com 5 bicamadas. Estes filmes foram obtidos a partir de soluções aquosas preparadas com concentrações de PAH e de PSS de 2 mg/mL a pH de 7,0, e uma concentração de 0,5 M de NaCl, lavadas em soluções de 0,1 M de NaCl e pH = 7,0. De salientar que neste trabalho, a concentração de PSS utilizada foi de 1,58 mg/mL e a concentração de PAH foi de 0,93 mg/mL.

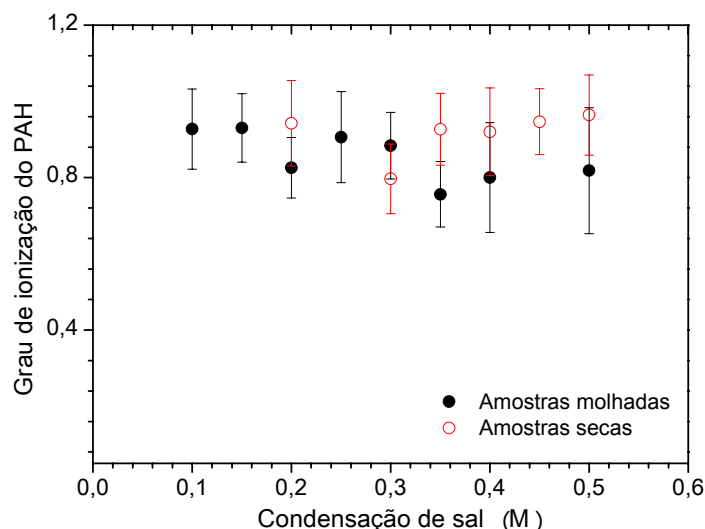


Figura 4.10 Grau de ionização do PAH em função da concentração de sal. Os círculos a cheio e vazios correspondem, respectivamente, às amostras molhadas e secas.

Para as amostras molhadas, a fracção de grupos de azoto ionizado, $[\text{NH}_3^+]/[\text{N}]$, grau de ionização do PAH, depende da concentração de sal e é similar à das amostras secas para concentrações de sal abaixo de 0,3 M. Para concentrações de sal mais elevadas, a fracção de grupos de azoto carregados electricamente tende para $\sim 0,8$, nas amostras molhadas. Deve relembrar-se, que já tinha sido constatado que o grau de ionização tende para $\sim 0,7$, quando as amostras molhadas são lavadas com soluções aquosas de sal [39].

Na figura 4.11, encontra-se representada a razão $[\text{S}]/[\text{NH}_3^+]$ em função da concentração de sal, revelando ser independente da concentração de sal para amostras secas. Este comportamento é consistente com um número constante de grupos de NH_3^+ e de SO_3^- . Dado que esta razão é de cerca de 0,8, o número de átomos de azoto carregados é mais elevado do que o de átomos de enxofre nas amostras, o que está de acordo com os resultados obtidos por Riegler e Essler [81], para o mesmo tipo de amostras. Para amostras molhadas, a razão $[\text{S}]/[\text{NH}_3^+]$ aumenta com a concentração de sal, o que está de acordo com a diminuição do grau de ionização do PAH. Por outro lado, a altas concentrações de sal, a razão $[\text{S}]/[\text{NH}_3^+]$ tende para 1,6, indicando que o número de grupos de azoto ionizado é inferior ao número de grupos de enxofre.

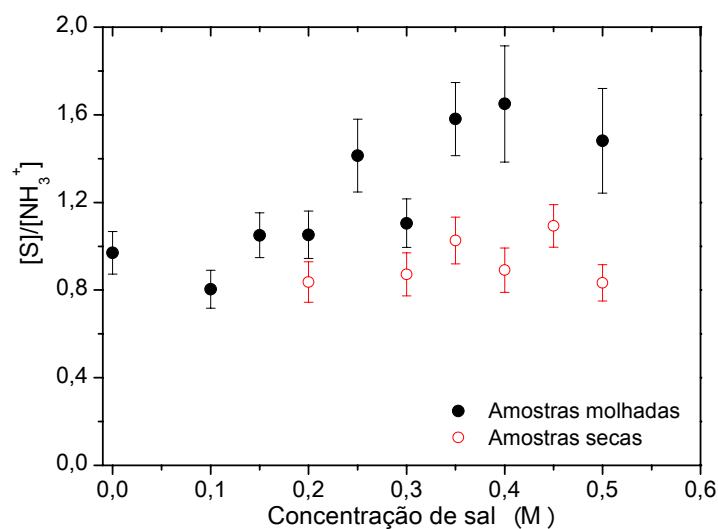


Figura 4.11 Razões de percentagens atômicas de $[S]/[NH_3^+]$, obtidas a partir dos espectros de XPS, em função da concentração de sal. Os círculos a cheio e os círculos vermelhos vazios correspondem, respectivamente, às amostras molhadas e secas.

4.6 Dependência da carga com a concentração de contraíões

Uma vez que o grau de ionização do polieletrólito catiónico PAH, em solução é referido na literatura como sendo dependente do pH [135,162-166,], esta dependência foi caracterizada estando representada no gráfico da figura 4.12, para amostras secas e molhadas.

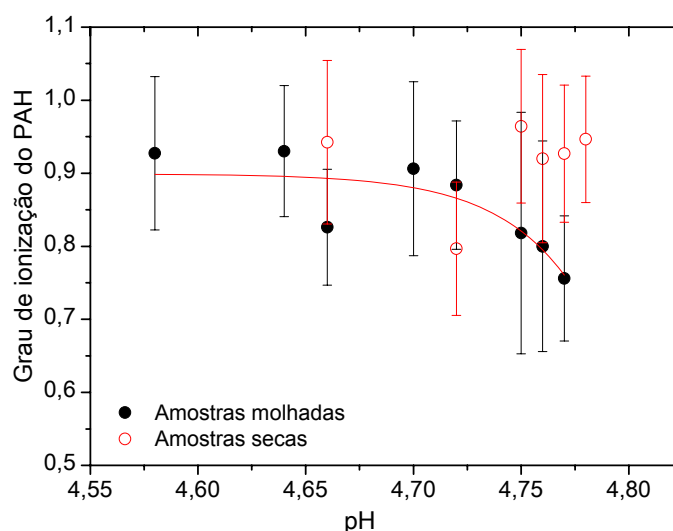


Figura 4.12 Grau de ionização do polieletrólito catiónico (PAH) em função do pH da solução do polieletrólito. A linha a cheio serve apenas para orientação visual.

O grau de ionização dos polieletrólitos nos filmes camada-sobre-camada é também dependente da concentração de sal das soluções utilizadas na sua produção. O que se pretende agora verificar é se o grau de ionização dos polieletrólitos nos filmes está relacionado com o número de contraíções neste. Para tal foram traçados os gráficos representados nas figuras 4.13 e 4.14, do grau de ionização em função da quantidade relativa dos contraíções. Destes gráficos conclui-se que nas amostras molhadas ocorre uma diminuição no grau de ionização, à medida que aumenta o número de contraíções. As diferenças de grau de ionização entre amostras molhadas e secas, não podem ser explicadas por variações no pH ou pela força iónica, já que esta última, é a mesma para ambos os tipos de amostras e o pH varia muito pouco com a concentração de sal tal como se pode observar na figura 3.1 (vidé capítulo 3). Assim sendo, apenas o procedimento de preparação do filme, secagem ou não, poderá ser o responsável pela dependência encontrada para o conteúdo dos contraíções.

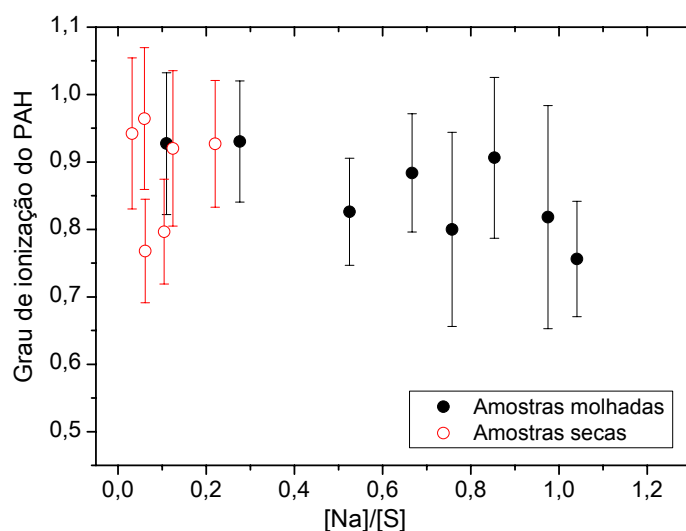


Figura 4.13 Grau de ionização do PAH em função da percentagem relativa dos contraíões de $[Na]/[S]$. Os círculos a cheio e vazios correspondem respectivamente às amostras molhadas e secas.

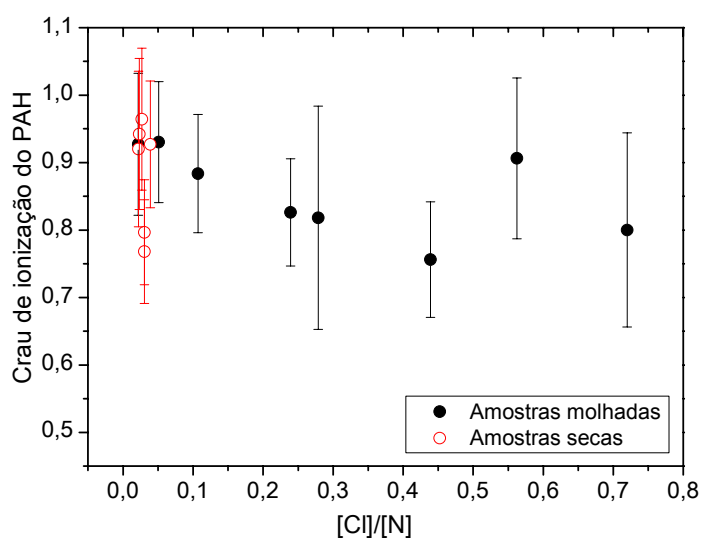


Figura 4.14 Grau de ionização do PAH em função da percentagem relativa dos contraíões de $[Cl]/[N]$. Os círculos a cheio e vazios correspondem respectivamente às amostras molhadas e secas.

Estes resultados estão, de acordo com o modelo apresentado por M. Muthukumar [47] para a distribuição de contraíões em torno de cadeias de polielectrólitos flexíveis. Este modelo tem em linha de conta, o balanço entre a entropia translacional dos contraíões e a atracção electrostática destes pelo polímero. O grau de ionização do

polímero diminui com o aumento da concentração de sal, isto para contraíões de sal químicamente idênticos aos contraíões do polielectrólito original. Contudo, o aumento da concentração de sal conduz à diminuição do número de grupos ionizados de NH_3^+ , como se observou nos resultados do grau de ionização obtidos através da razão $[\text{NH}_3^+]/[\text{N}]$ e, previsto pela teoria de Muthukumar [47]. Importa aqui realçar, que quando a densidade de carga do polielectrólito adsorvido diminui, mais cadeias de polielectrólito devem ser adsorvidas a fim de compensar a carga superficial da camada de carga contrária de polielectrólito anteriormente adsorvida [16,167,168], comportamento já confirmado por resultados experimentais obtidos para estes filmes [39,40].

4.7 Conclusões

A caracterização por XPS da composição de filmes camada-sobre-camada de PAH/PSS em função da sua secagem ou não, após a adsorção de cada camada, permitiu demonstrar que a quantidade de contraíões nestes filmes diminui de uma ordem de grandeza, caso o filme seja seco à temperatura ambiente depois da adsorção de cada camada. Este comportamento foi atribuído à remoção da água durante o processo de secagem e levou à formação de nanocristais de NaCl, que subsequentemente se dissolvem durante a adsorção da camada seguinte. No que diz respeito às amostras que não foram secas, o aumento na concentração de sal conduz a uma diminuição no número de grupos ionizados de NH_3^+ , o que está em concordância com a teoria prevista por Muthukumar [47], para a condensação de contraíões em cadeias de polielectrólitos flexíveis. O grau de ionização mostrou-se ser dependente da quantidade de contraíões presentes nos filmes, preparados a partir das mesmas soluções dos polielectrólitos e, consequentemente, com o mesmo pH. A presença de moléculas de água ligadas nos filmes, mostrou ser também influenciada pelo processo de secagem, tendo-se verificado que moléculas de água agregadas se encontram armadilhadas no filme. A presença de moléculas de água ligadas, em filmes molhados, camada-sobre-camada, é de extrema importância para

a produção de filmes finos com moléculas biológicas, visto que a sua presença é pedra basilar para que estas moléculas mantenham a sua actividade Biológica.

CAPÍTULO 5 CONTRAIÕES EM FILMES AUTOMONTADOS DE POMA

5.1 Nota introdutória

Neste capítulo é apresentado o estudo sobre a presença de contraíões, realizado em filmes camada-sobre-camada de POMA, e respectiva contribuição para a condutividade eléctrica. Foi também verificado o efeito do tipo de contraíão nestes filmes substituindo-se no sal o átomo de sódio pelo átomo de potássio. Os filmes de POMA foram ainda caracterizados por espectroscopia de ultravioleta de vácuo (*VUV*), por perfilometria e por espectroscopia de impedância.

5.2 Filmes automontados de POMA

Os processos de crescimento dos filmes camada-sobre-camada de POMA encontram-se razoavelmente caracterizados, nomeadamente no que diz respeito à sua cinética de adsorção assim como ao crescimento de bicamadas [99,25,60,65]. Estes estudos de cinética de adsorção mostraram que 3 minutos de adsorção são suficientes para se formar uma camada de POMA. Tendo em conta estes resultados e com vista a estudar-se a presença e influência dos contraíões foram preparados filmes camada-sobre-camada de POMA/PSS. Nas figuras 5.1 e 5.2 encontram-se representados os espectros de absorvância na região do visível de amostras de POMA/PSS com diferentes bicamadas e preparadas respectivamente, a partir de soluções aquosas de PSS com 0 M e 1 M de NaCl. O tempo de adsorção de cada camada foi de 3 minutos. Importa aqui salientar que, neste caso, não foi incorporado sal nas soluções de POMA, já que se verificou experimentalmente que a presença de sal nestas soluções, não permite a formação de filmes automontados.

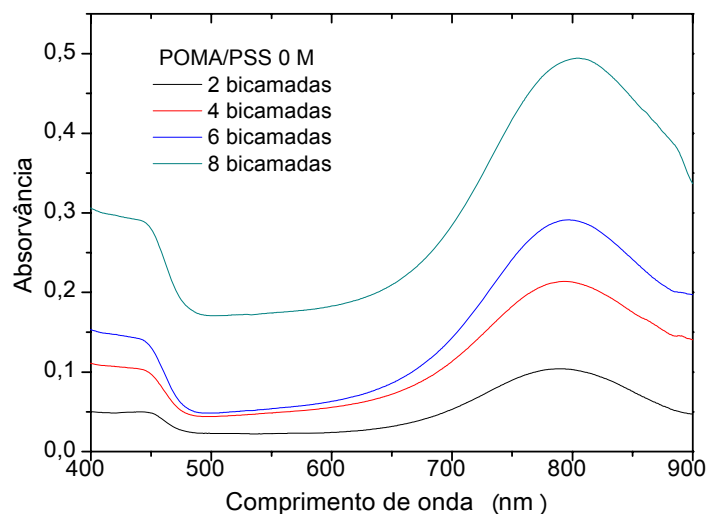


Figura 5.1 Espectro de absorvância na região do UV-visível, em função do comprimento de onda, de filmes de POMA/PSS preparados a partir de soluções de PSS com 0 M e adsorvidos sobre substratos de vidro.

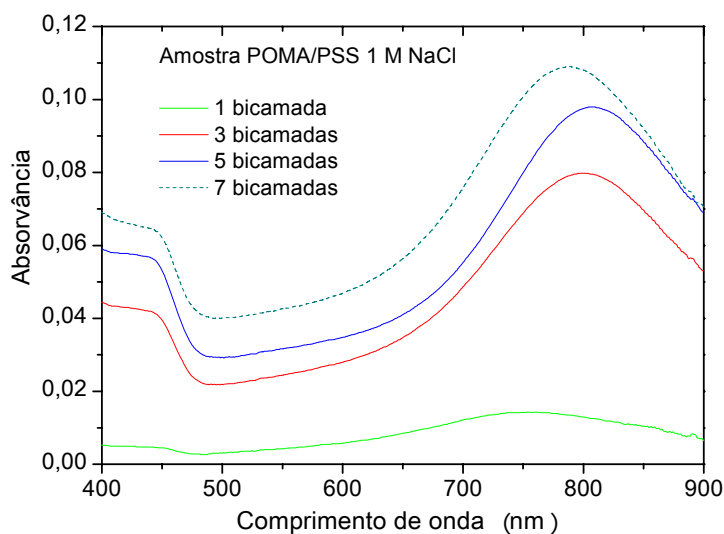


Figura 5.2 Espectro de absorvância na região do UV-visível, em função do comprimento de onda, de filmes de (POMA/PSS) preparados a partir de soluções de PSS com 1 M de NaCl, adsorvidos sobre substratos de vidro, tipo BK7.

No gráfico da figura 5.3 encontram-se representados os valores da absorvância máxima na banda polarónica, em função do número de bicamadas de amostras de POMA/PSS preparadas com uma concentração de 0 M e de 2 M de NaCl.

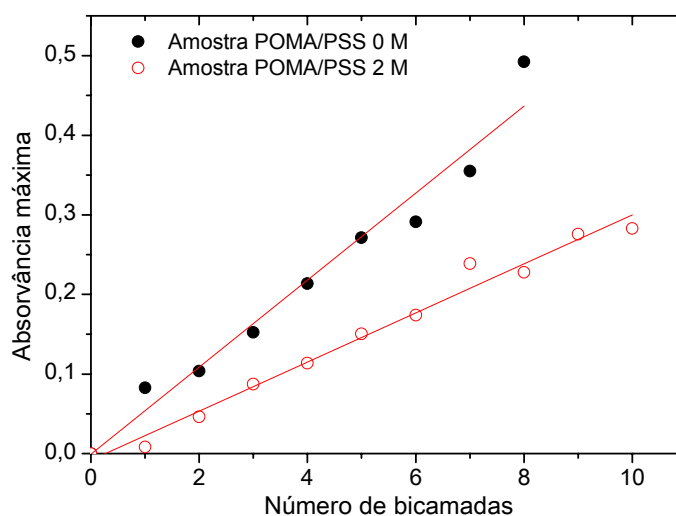


Figura 5.3 Absorvâncias máximas nas bandas polarónicas, em função do número de bicamadas, de filmes camada-sobre-camada de POMA/PSS a 0 M e 2 M de NaCl. As linhas a cheio são os ajustes aos resultados experimentais a rectas e servem apenas para orientação visual.

Deste gráfico pode constatar-se que ambos os filmes têm o crescimento típico dos filmes camada-sobre-camada, isto é, a quantidade adsorvida de POMA obtida a partir da absorvância, cresce linearmente. Deve ainda salientar-se que a absorvância máxima na banda polarónica em função das bicamadas, apresenta valores mais elevados para amostras preparadas sem adição de sal do que as preparadas com sal. O ajuste dos resultados experimentais revela que as absorvâncias máximas por bicamada são de $0,055 \pm 0,004$ e de $0,031 \pm 0,002$ para amostras preparadas com 0 M e 2 M de NaCl, respectivamente. Estes resultados permitem concluir, usando a calibração obtida por Raposo [99], que as quantidades adsorvidas de POMA são da ordem de $15,8 \text{ mg/m}^2$ e $8,9 \text{ mg/m}^2$, respectivamente para as amostras preparadas a partir de soluções com 0 M e 2 M de NaCl. Estes resultados podem ser explicados pelo facto de as amostras preparadas a partir de soluções de PSS com sal, apresentarem menor rugosidade do que as preparadas sem sal, permitindo assim que uma menor quantidade de POMA seja adsorvida. A diminuição de rugosidade com o aumento da concentração de sal foi observada inicialmente por Dubas e Schlenoff [73] e já foi referido neste trabalho. O aumento da rugosidade possibilita que mais cadeias de polielectrólito sejam adsorvidas em

conformidade com resultados já reportados por Ribeiro e colaboradores [158], que observaram o aumento da quantidade de POMA adsorvida à medida que a rugosidade dos filmes aumenta e, também por Ferreira e colaboradores [137] através dum estudo sistemático acerca da quantidade de PAZO adsorvido em função da rugosidade dos filmes camada sobre camada de PAH/PAZO.

5.3 Composição elementar de filmes de POMA/PSS preparados com NaCl

Como foi referido no capítulo 2, na descrição dos materiais utilizados nomeadamente no que diz respeito aos polielectrólitos catiónicos, a POMA é um polímero que num dos seus estados de semi-oxidação, a base de esmeraldina, pode ser protonado quando colocado em meio ácido. Nestas condições, a sua condutividade pode aumentar até 11 ordens de grandeza, isto é, torna-se um condutor eléctrico, pelo que importa aqui considerar o seu efeito. A presença de contraíões também é susceptível de alterar as suas propriedades eléctricas. Assim, com o intuito de se caracterizar este efeito, a presença de contraíões foi em primeiro lugar investigada por XPS.

5.3.1. Caracterização por XPS de filmes de POMA/PSS

Para se caracterizarem os filmes de POMA/PSS obtiveram-se os espectros completos de XPS, medidos na gama de energia de 100 a 1150 eV e a ângulos de incidência de 0° , de filmes POMA/PSS com 8 bicamadas obtidos a partir de soluções de PSS com diferentes concentrações de sal. A título de exemplo encontram-se representados na figura 5.4 os espectros globais de XPS medidos em amostras preparadas sem sal e com 0,5 M de sal.

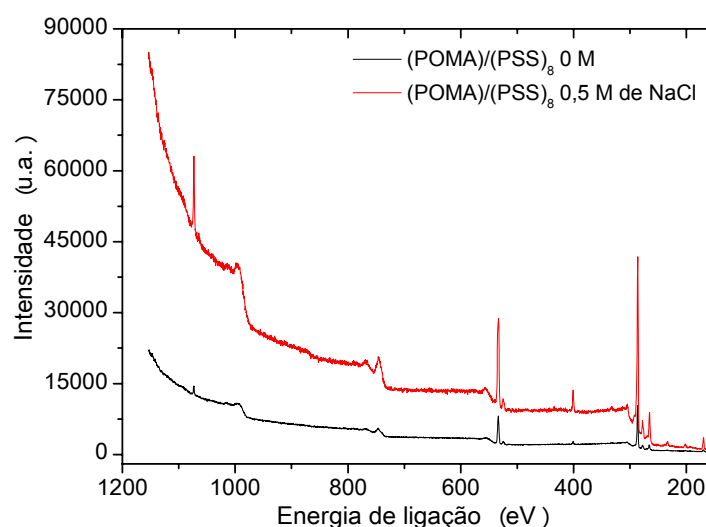


Figura 5.4 Espectros de XPS de amostras de $(\text{POMA}/\text{PSS})_8$, preparadas com concentrações de 0 M e 0,5 M de NaCl, lavadas com soluções de HCl a 10^{-3} M e adsorvidas sobre substratos de alumínio.

A partir destes espectros foram detectados, tendo em conta as características dos picos obtidos, que se encontram listadas na tabela 5.1, nomeadamente as energias de ligação e largura a meia altura (*fwhm*), dos elementos carbono (C), enxofre (S), oxigénio (O), azoto (N), sódio (Na), cloro (Cl) e alumínio (Al). As suas percentagens atómicas encontram-se na tabela 5.2. As quantidades relativas dos elementos que as amostras contêm permitem inferir acerca da sua composição como se verá mais à frente.

Tabela 5.1 Variação da largura a meia altura (fwhm) e a percentagem de Lorentziana (GL%) dos picos obtidos por XPS a partir de concentrações de sal entre 0 M e 1M de NaCl. O desvio de carga variou entre 0,582 e 0,278 eV para as mesmas concentrações de sal.

Fotoelectrão	Fwhm (eV)	GL(%)
C 1s	1,863 - 1,579	43 - 38
O 1s	2,2 - 1,852	50 - 37
N1s	2,013 - 2,067	26 - 69
S2p	2,082 - 1,55	61 - 58
Cl 2p	1,754 - 1,71	70 - 72
Al 2s	2,162 - 3,507	41 - 0
Na 1s	1,809 - 3,22	61 - 74

Tabela 5.2 Composição em percentagem de elementos, obtidos de espectros de XPS, tomando o ângulo de análise de 0° , de filmes (POMA/PSS)₈, preparados a partir de soluções aquosas com diferentes concentrações de NaCl e enxaguados com uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) a 10^{-3} M (pH=3).

CS (M)	[C] (%)	[O] (%)	[N] (%)	[N ⁺] (%)	[S] (%)	[Cl] (%)	[Na] (%)	[Al] (%)
0	63,4±0,5	27,5±0,1	2,7±0,1	0,72±0,02	1,5±0,02	0,12±0,01	1,68±0,01	3,13±0,05
0,10	70,0±0,5	19,7±0,1	4,3±0,1	0,33±0,01	2,24±0,03	0,53±0,01	2,38±0,01	0,80±0,05
0,30	70,7±0,5	18,2±0,1	5,0±0,1	0,21±0,01	2,18±0,03	0,64±0,01	3,10±0,02	0,12±0,05
0,50	70,1±0,5	18,8±0,1	5,1±0,1	0,31±0,01	1,86±0,02	0,61±0,01	2,74±0,01	0,83±0,05
0,60	68,8±0,5	19,0±0,1	4,0±0,1	0,27±0,01	2,89±0,03	0,97±0,01	4,01±0,01	0,41±0,05
0,80	65,5±0,5	19,3±0,1	3,4±0,1	0,28±0,01	2,85±0,03	2,10±0,02	6,29±0,01	0,53±0,05
0,90	67,7±0,5	17,0±0,1	4,4±0,1	0,39±0,02	2,90±0,03	2,40±0,03	4,91±0,01	0,67±0,05
1,00	67,8±0,5	17,9±0,1	4,5±0,1	0,24±0,02	3,11±0,04	1,79±0,02	4,60±0,01	0,29±0,05

5.3.2. Análise da composição de filmes de POMA/PSS

Para se caracterizar a composição das amostras de POMA/PSS preparadas com diferentes concentrações de sal de cloreto de sódio, foram calculadas as razões de

percentagens atómicas dos diferentes elementos. Estas relações de percentagens atómicas permitem concluir acerca das quantidades relativas dos dois polielectrólitos, da espessura das amostras, do grau de ionização, da presença de contraíões nas amostras e também da quantidade relativa de moléculas de água presentes nas amostras. Esta análise será feita nas secções que se seguem.

5.3.2.1 Quantidade relativa de polielectrólitos

A quantidade relativa de cada polielectrólito pode ser obtida calculando-se as razões $[N]/[C]$ e $[S]/[C]$. Estas razões representam, respectivamente, as quantidades adsorvidas de POMA e de PSS, uma vez que estes elementos só estão presentes em cada um dos polielectrólitos. Na figura 5.5 encontram-se representadas as razões entre aquelas percentagens atómicas em função da concentração de NaCl usada nas soluções de PSS. Verifica-se desta figura que o aumento da concentração de sal contribui de um modo geral para o aumento das razões acima referidas. Estes resultados parecem contradizer o observado na figura 5.3, uma vez que a quantidade adsorvida aumenta para baixas concentrações de sal. No entanto, isto não significa que a quantidade adsorvida seja maior em ambos os casos, uma vez que se trata de uma razão de elementos.

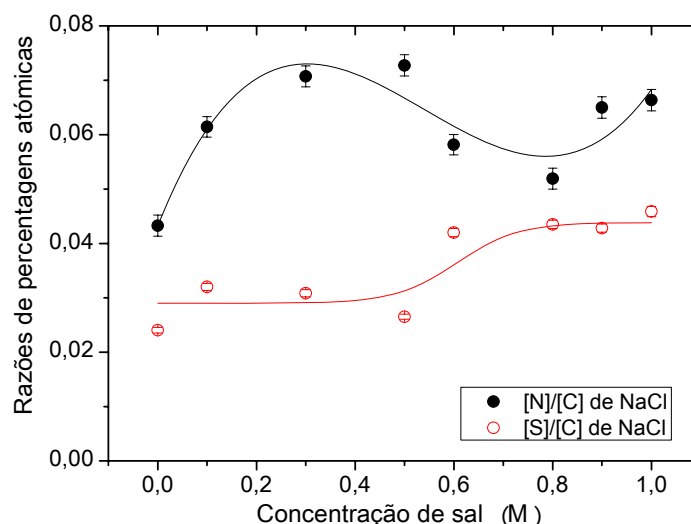


Figura 5.5 Razões de percentagens atômicas de $[N]/[C]$ e $[S]/[C]$ obtidas por XPS de amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de NaCl da solução de PSS. As linhas a cheio servem apenas para orientação visual.

Verifica-se também da figura 5.5 que a razão $[N]/[C]$ aumenta até 0,4 M de concentração de sal após o que decresce até um valor inferior, justificando que os filmes apresentem menos POMA adsorvido para concentrações de sal mais elevadas. No entanto, estes resultados não coincidem com os obtidos para as amostras de PAH/PSS, onde esta razão $[N]/[C]$ é independente da concentração de sal para amostras secas e, diminui com a concentração de sal para amostras molhadas (vidé figura 4.7 do capítulo 4). Por outro lado, para concentrações baixas de sal a razão é semelhante para ambos os tipos de amostras. Conclui-se então que, para as amostras molhadas a quantidade relativa de grupos de azoto é menor a concentrações de sal mais altas, o que corresponde nos filmes de POMA a um número menor de grupos de azoto a altas concentrações de sal.

A razão $[S]/[C]$ aumenta com a concentração de sal na solução de PSS, apresentando um comportamento diferente do obtido para as amostras molhadas e secas de filmes PAH/PSS, (vidé figura 4.6 do capítulo 4), onde a razão $[S]/[C]$ é independente da concentração de sal e a quantidade relativa de grupos sulfônicos é similar para ambos os tipos de amostras.

Na figura 5.6 encontra-se representada a razão de percentagens atómicas $[N]/[S]$ em função da concentração de NaCl. O gráfico desta figura mostra mais detalhadamente o que é descrito no gráfico da figura 5.5. À medida que a concentração de sal aumenta, as razões das percentagens relativas de $[N]$ e de $[S]$ variam, verificando-se um aumento maior do azoto relativamente ao enxofre, o que resulta no aumento efectivo da razão $[N]/[S]$. No entanto, a partir da concentração de sal de 0,5 M, a quantidade de azoto decresce e a quantidade de enxofre aumenta o que faz com que a razão $[N]/[S]$ diminua. Este resultado justifica que para concentrações de sal mais elevadas a quantidade adsorvida de POMA seja menor.

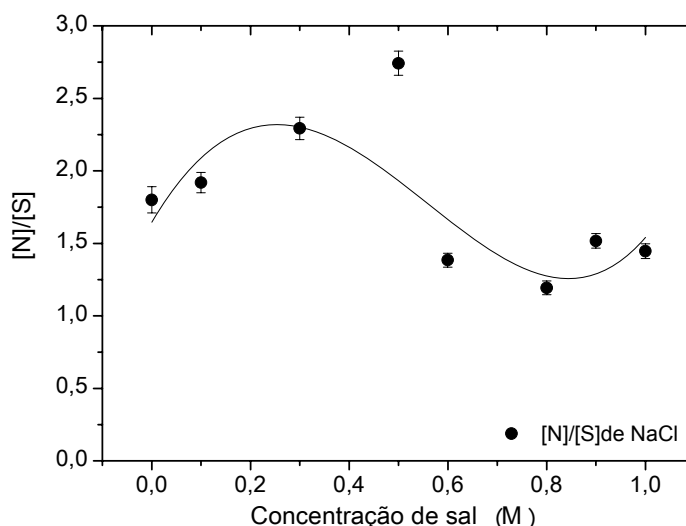


Figura 5.6 Razões de percentagens atómicas de $[N]/[S]$ obtidas por XPS de amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de NaCl da solução de PSS. A linha a cheio serve apenas para orientação visual.

Estes resultados podem ser interpretados tendo em conta que à medida que se aumenta a concentração de sal, os iões presentes fazem diminuir a repulsão entre os segmentos carregados, permitindo que a quantidade adsorvida aumente com a concentração de sal [169]. Contudo, em certos casos a quantidade adsorvida decresce com a concentração de sal [170-173]. Este comportamento foi explicado teoricamente por Hesselink, Wiegel e Muthukumar [94] pelo enfraquecimento das repulsões entre os grupos ionizados dos polielectrólitos, como resultado de um efeito de blindagem originado pelos iões de sal que dificulta a atracção entre os grupos ionizados do polielectrólito e a superfície.

Este efeito é esperado se a atracção entre o polielectrólito e a superfície for resultado de interacção electrostática, uma vez que o sal blindas as repulsões entre grupos ionizados, mas também dificulta a atracção entre os grupos ionizados do polielectrólito e a superfície. Isto significa que a adsorção do polielectrólito é controlada pelo balanço destas interacções. Considerando também um balanço de interacções, H.G.M.van de Steeg e colaboradores [139] propuseram dois regimes distintos para a adsorção de polielectrólitos. No entanto, não fica claro através do seu trabalho que a baixas concentrações salinas os polielectrólitos não possam adsorver em aglomerados empilhados, e que por outro lado a adsorção possa aumentar com o aumento da concentração de sal. Ao invés, no trabalho de van de Steeg e colaboradores, é proposta a distinção entre dois regimes na adsorção dos polielectrólitos com o aumento da concentração de sal: um regime de enriquecimento da blindagem e outro de empobrecimento da blindagem no processo de adsorção. No primeiro, a adsorção é enriquecida porque o efeito dominante é a blindagem provocada pela repulsão entre segmentos. No segundo, a adsorção é empobrecida com a redução da concentração de sal, uma vez que, neste caso, domina a blindagem na atracção do polielectrólito à superfície.

5.3.2.2 Oxigénio nos filmes de POMA/PSS

A razão da percentagem atómica de oxigénio (O) em relação ao carbono (C), em função da concentração de sal encontra-se representada na figura 5.7 revelando que à medida que a quantidade de sal aumenta, esta razão tende para um valor constante. Este comportamento pode ser explicado pelo decréscimo das moléculas de água no filme ou pelo decréscimo da quantidade de grupos sulfónicos do PSS. Uma vez que há um aumento da razão $[S]/[C]$ com a concentração de sal (figura 5.5), a última hipótese encontra-se excluída, pelo que este resultado parece mostrar que a presença de moléculas de água é mais relevante a concentrações de sal mais baixas, aspecto que será abordado com maior detalhe no ponto 5.6.3 (figura 5.32).

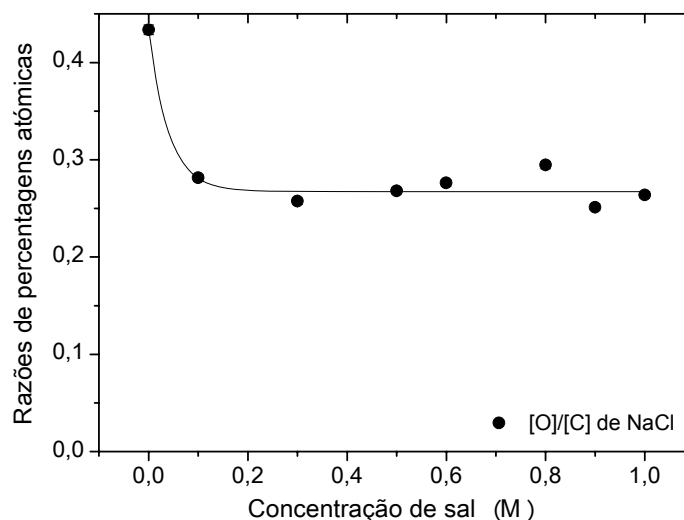


Figura 5.7 Razões de percentagens atômicas de [O]/[C] obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS)₈, em função da concentração de NaCl da solução de PSS. A linha a cheio serve apenas para orientação visual.

5.3.2.3 Alumínio nos filmes de POMA/PSS

A espessura dos filmes de POMA/PSS pode ser inferida pela relação entre as razões dos elementos alumínio e carbono em função da concentração de sal. Estas razões encontram-se representadas na figura 5.8 e, mostram que os filmes com concentrações de sal mais baixas apresentam uma razão de [Al]/[C] mais elevada, indicando assim a presença de uma maior quantidade relativa de alumínio e, por este motivo, filmes menos espessos a baixas concentrações de sal. Este resultado mostra também que embora a quantidade de átomos de azoto, representantes das moléculas de POMA, em relação aos carbonos, decresça com a concentração de sal os filmes de POMA aumentam em espessura, facto que está relacionado com a presença de PSS.

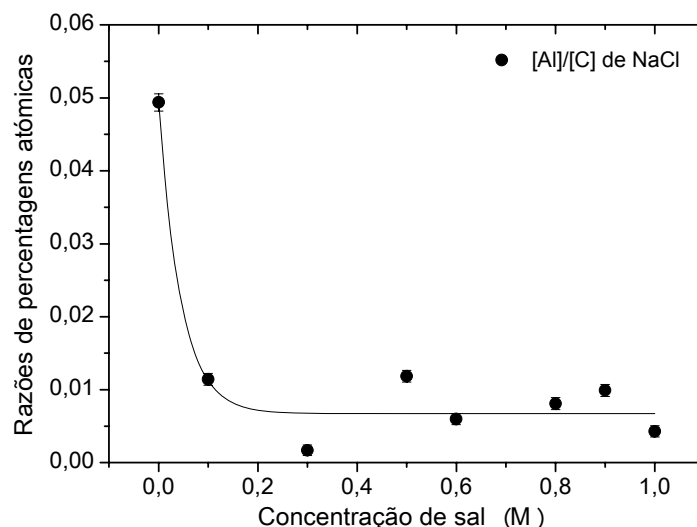


Figura 5.8 Razões de percentagens atômicas de $[Al]/[C]$ obtidas por XPS para amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de NaCl da solução de PSS. A linha a cheio serve apenas para orientação visual.

5.3.3. Grau de ionização

A poli(o-metoxianilina) é um polieletrólito e, portanto, apresenta grupos ionizados cuja carga eléctrica aparece junto aos átomos de azoto da cadeia como é ilustrado na figura 2.1. Para se ter uma indicação da quantidade de grupos ionizados, os espectros de XPS na região do azoto foram ajustadas com duas componentes, centradas a $401,0 \pm 0,2$ eV e $403,0 \pm 0,2$ eV respectivamente, com a restrição de a largura a meia altura ser de $2,1 \pm 0,1$ eV, para melhor comparação de resultados. Os valores encontrados para N^+ foram também adicionados à tabela 5.2 e na figura 5.9 encontram-se representadas as razões de percentagens atômicas de $[N^+]/[N]$ em função da concentração de sal de NaCl adicionado às soluções de PSS.

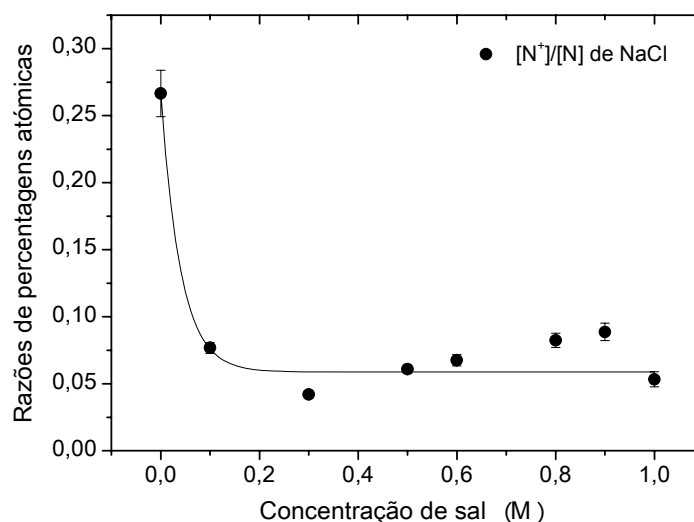


Figura 5.9 Grau de ionização de filmes (POMA/PSS)₈, em função da concentração de NaCl da solução de PSS. A linha a cheio serve apenas como orientação visual.

Do gráfico da figura 5.9 pode-se também observar que o número de grupos ionizados está dependente da concentração de sal, decrescendo com a quantidade de sal e alcançando um patamar cujo valor médio é de 0,08. Tendo em conta a estrutura química da POMA na forma completamente protonada de esmeraldina, existem dois átomos de azoto ionizados por cada quatro átomos de azoto, isto é, 50% do grau de ionização. No presente caso existe um máximo de 25% de grupos ionizados indicando que as amostras se encontram muito pouco protonadas. De notar que a partir de espectrofotometria de infravermelho obteve-se um grau de ionização de cerca de 40% em filmes preparados a partir de soluções de PVS sem adição de sal e com pH=3 [174].

Importa aqui referir que as amostras caracterizadas por XPS foram submetidas a ultra alto vácuo e, portanto, parte das moléculas de água, terão sido removidas das amostras. Sabe-se também que a presença da água ajuda a que as moléculas sejam protonadas. De facto, Chiang e colaboradores [113] mostraram que as moléculas de água adsorvidas na polianilina solvatam os iões de Cl^- e reduzem a interacção electrostática entre a carga positiva da cadeia dos catiões e os aniões, levando a um aumento da deslocalização da carga de *spin* na cadeia do polímero. Também se constatou a presença de água nas amostras POMA/PVS, conforme

revelado pelo espectro de infravermelho o qual apresenta uma banda devida a moléculas de água (vidé figura 5.28) mesmo quando medido em vácuo. Este comportamento foi também observado para as polianilinas [113]. De acordo com Matveeva e colaboradores [117] as moléculas de água são mais adsorvidas, na parte carregada positivamente.

Sendo o PSS um polieletrólito forte, o que significa que o número de grupos ionizados corresponde aos grupos de enxofre, e relacionando o número de grupos de azoto com o número de grupos de enxofre é possível encontrarem-se as quantidades relativas dos dois polieletrólitos, tal como já foi feito no gráfico da figura 5.6. No gráfico desta figura 5.10 encontram-se representados as razões de percentagens atómicas de azoto em relação ao enxofre e das percentagens atómicas de grupos de azoto ionizado em relação ao enxofre. Do gráfico da figura pode verificar-se que a baixas concentrações de sal, as percentagens de azoto são maiores relativamente às percentagens de enxofre, tendendo para um valor constante de cerca de 10%.

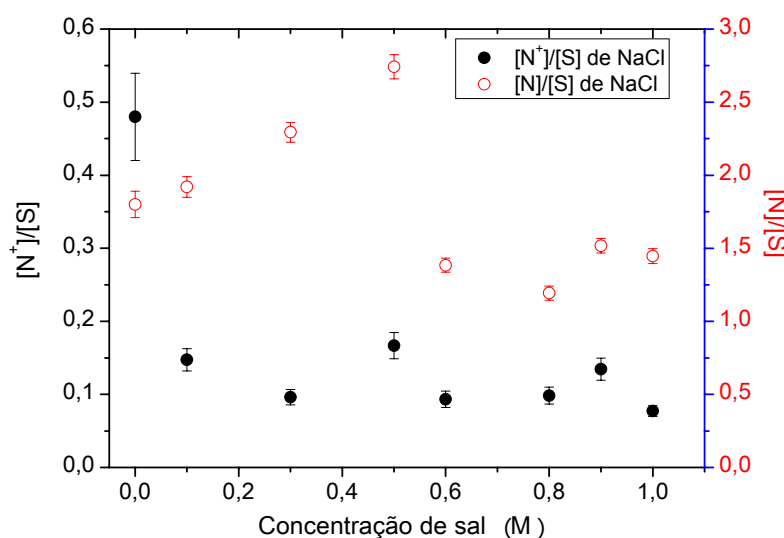


Figura 5.10 Razões de percentagens atómicas de $[N^+]/[S]$ e $[N]/[S]$ obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS)₈, em função da concentração de NaCl da solução de PSS.

5.3.4. Contraíões nos filmes de POMA/PSS

Na figura 5.11 encontram-se representadas as razões de percentagens relativas de iões de sódio em relação ao enxofre e a percentagem de iões de cloro em relação à percentagem de azoto. Desta figura constata-se que tanto os iões de cloro como os iões de sódio aumentam com a concentração de sal.

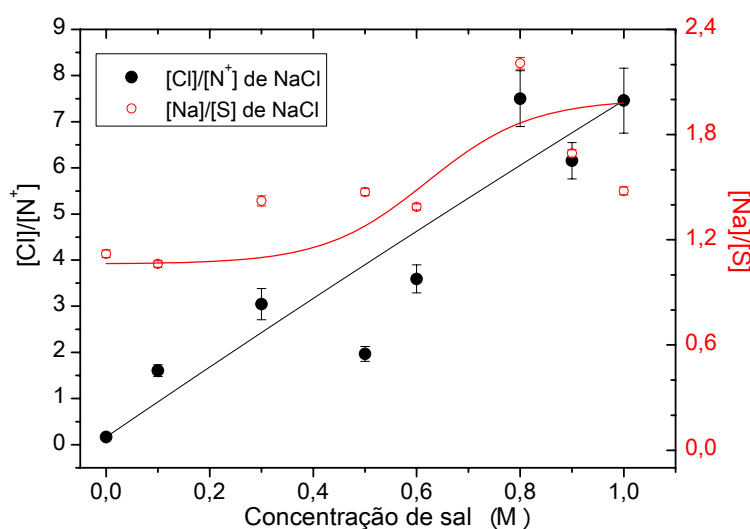


Figura 5.11 Razões de percentagens atômicas de $[Cl]/[N^+]$ e $[Na]/[S]$ obtidas por XPS de amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de NaCl da solução de PSS. As linhas a cheio servem apenas para orientação visual.

5.4 Composição elemental de filmes de POMA/PSS preparados com KCl

A fim de se verificar se os contraíões dos polielectrólitos, neste caso particular os iões de sódio do PSS, quando na presença de um sal de um catião diferente são substituídos pelo catião de sal aquando da formação dos filmes camada-sobre-camada, foram preparados filmes de POMA/PSS com 8 bicamadas, $(POMA/PSS)_8$, a partir de soluções com diferentes concentrações de sal de cloreto de potássio (KCl) e, analisou-se a composição dos filmes por XPS.

A composição das amostras assim preparadas, foi obtida por XPS na gama de energias entre 0 e 1150 eV, com os espectros medidos a um ângulo de análise de 0° . Na figura 5.12 encontram-se representados espectros de XPS, obtidos em amostras de $(\text{POMA/PSS})_8$, preparadas com concentrações de 0 M e 0,5 M de KCl.

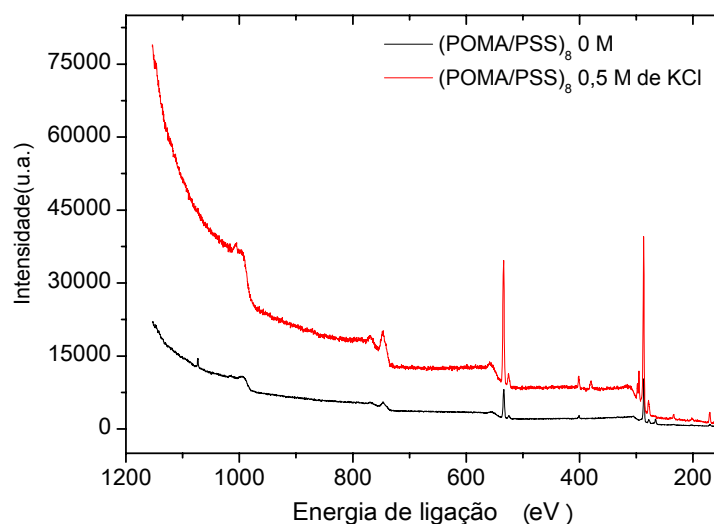


Figura 5.12 Espectros de XPS de amostras de $(\text{POMA/PSS})_8$ preparadas com concentrações de 0 M e 0,5 M de KCl, lavadas com $\text{HCl } 10^{-3} \text{ M}$ e adsorvidas sobre substratos de alumínio.

As características dos picos, nomeadamente, as energias de ligação e a largura a meia altura, dos espectros de XPS obtidos para amostras preparadas a partir de soluções com diferentes concentrações, bem como o elemento a que podem ser associados encontram-se listados na tabela 5.3.

Tabela 5.3 Variação da largura a meia altura (fwhm) e a percentagem de Lorentziana (GL%) dos picos obtidos por XPS a partir de concentrações de KCl entre 0 M e 1M. O desvio de carga variou entre 1,035 e 1,782 eV para as mesmas concentrações de sal.

Fotoelectrão	fwhm (eV)	GL(%)
C 1s	1,863 - 1,481	43 - 65
O 1s	2,2 - 1,765	50 - 66
N1s	2,013 - 1,849	26 - 75
S2p	2,082 - 1,253	61 - 64
Cl 2p	1,754 - 1,512	70 - 60
Al 2s	2,162 - 1,971	41 - 73
Na 1s	1,809 - 2,946	61 - 64
K2p	1,44 - 1,512	32 - 27

Os elementos detectados nos filmes de (POMA/PSS)₈, preparados com diferentes concentrações de KCl foram, o carbono (C), enxofre (S), oxigénio (O), azoto (N), sódio (Na), cloro (Cl), potássio (K) e alumínio (Al). As percentagens atómicas foram calculadas usando os parâmetros da tabela 5.3 e encontram-se registadas, na tabela 5.4.

Tabela 5.4 Composição em percentagem de elementos, obtidos de espectros de XPS, tomando o ângulo de análise de 0° , de filmes (POMA/PSS)₈, preparados a partir de soluções com diferentes concentrações de um sal de KCl e enxaguados com uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl), pH=3.

CS (M)	[C] (%)	[O] (%)	[N] (%)	[N ⁺] (%)	[S] (%)	[Cl] (%)	[Na] %	[K] (%)	[Al] (%)
0	63,4±0,5	27,5±0,1	2,7±0,1	0,72±0,02	1,50±0,02	0,11±0,01	1,68±0,01	0	3,1±0,1
0,10	68,5±0,5	20,7±0,1	3,2±0,1	0,24±0,01	1,47±0,03	0,55±0,01	0,39±0,01	1,5±0,1	3,8±0,1
0,20	66,0±0,5	22,6±0,1	4,5±0,1	0,28±0,01	1,64±0,02	0,90±0,01	0,23±0,01	2,0±0,1	2,2±0,1
0,30	68,9±0,5	21,6±0,1	3,0±0,1	0,19±0,01	1,93±0,03	0,41±0,02	0,24±0,01	2,1±0,1	1,7±0,1
0,40	66,8±0,5	21,5±0,1	3,9±0,1	0,12±0,01	2,05±0,03	1,17±0,01	0,38±0,01	2,9±0,1	1,4±0,1
0,50	64,7±0,5	23,7±0,1	3,4±0,1	0,14±0,01	2,16±0,03	0,57±0,01	0,35±0,01	2,5±0,1	2,7±0,1
0,60	63,5±0,5	21,1±0,1	4,2±0,1	0,22±0,01	3,10±0,04	1,35±0,02	1,34±0,02	4,4±0,1	1,0±0,1
0,70	61,0±0,5	22,1±0,1	4,8±0,1	0,29±0,02	2,82±0,03	1,48±0,02	1,64±0,02	4,4±0,1	1,0±0,1
0,80	64,4±0,5	20,5±0,1	4,0±0,1	0,20±0,01	3,17±0,03	1,51±0,02	1,35±0,02	4,3±0,1	0,8±0,1
0,90	63,8±0,5	24,0±0,1	3,7±0,1	0,08±0,01	1,66±0,02	1,19±0,02	0,31±0,01	2,5±0,1	2,9±0,1
1,00	61,0±0,5	25,6±0,1	3,8±0,1	0,14±0,01	2,40±0,03	0,95±0,01	0,25±0,01	3,9±0,1	2,3±0,1

Na figura 5.13 encontra-se representado o espectro de XPS, na região do potássio em função da energia de ligação, obtido para amostras de (POMA/PSS)₈, preparadas com soluções aquosas de 0,5 M de KCl.

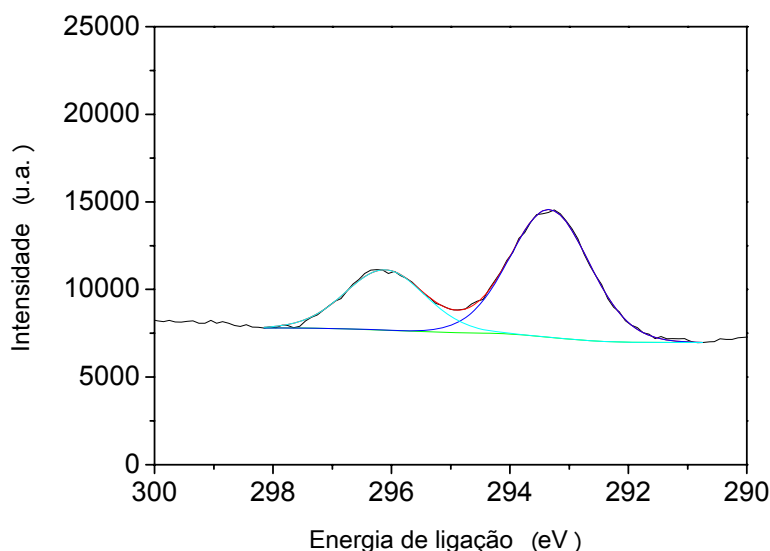


Figura 5.13 Região do espectro de XPS, K 2p de filmes automontados de (POMA/PSS)₈, preparados com uma solução aquosa de 0,5 M de KCl, lavados com HCl 10⁻³ M e adsorvidos sobre substratos de alumínio. A linha a verde corresponde à linha de base e as linhas azul claro (296,1 eV) e azul escuro (293,3 eV) representam as duas componentes ajustadas aos resultados experimentais. Os satélites da fonte foram corrigidos e o desvio de carga corrigido.

5.4.1. Análise da composição de filmes de POMA/PSS preparados com KCl

5.4.1.1 Relação entre polieletrólitos

Na figura 5.14 encontram-se representadas as razões de percentagens atômicas [N]/[C] e [S]/[C] que representam os dois polieletrólitos, respectivamente, POMA e PSS. Verifica-se que à medida que se adiciona o sal cloreto de potássio as quantidades adsorvidas destes dois polieletrólitos aumentam ligeiramente, alcançando um máximo a cerca de 0,6 M de sal de cloreto de potássio, após o que decrescem.

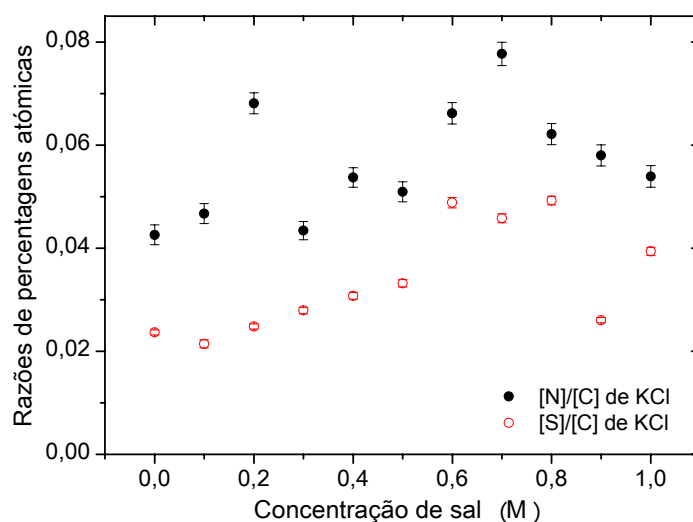


Figura 5.14 Razões de percentagens atômicas de [S]/[C] e [N]/[C] obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS)₈, em função da concentração de sal de KCl.

5.4.1.2 Oxigénio nos filmes de POMA/PSS

Na figura 5.15 encontram-se representadas as razões de percentagens atômicas do oxigénio em relação ao carbono em função da concentração de sal. Do gráfico pode constatar-se que a razão do oxigénio em relação ao carbono se mantém praticamente constante com a concentração de sal.

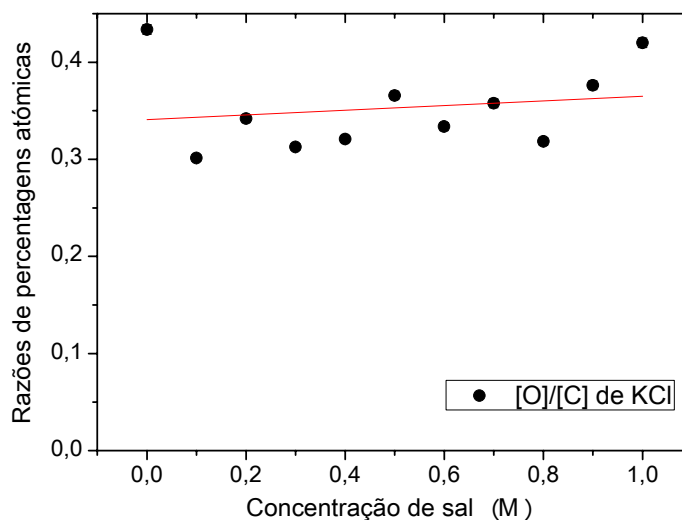


Figura 5.15 Razões de percentagens atômicas de $[O]/[C]$ obtidas por XPS de amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de KCl. A linha a cheio serve apenas para orientação visual.

5.4.1.3 Alumínio nos filmes POMA/PSS

O gráfico da figura 5.16 mostra a evolução da razão entre alumínio e carbono em função da concentração de sal, fornecendo informação sobre a espessura das amostras. Esta razão apresenta alguma dispersão, causada talvez por amostras pouco uniformes, parecendo decrescer com a concentração de sal, tal como se tinha verificado para as amostras obtidas em solução com NaCl.

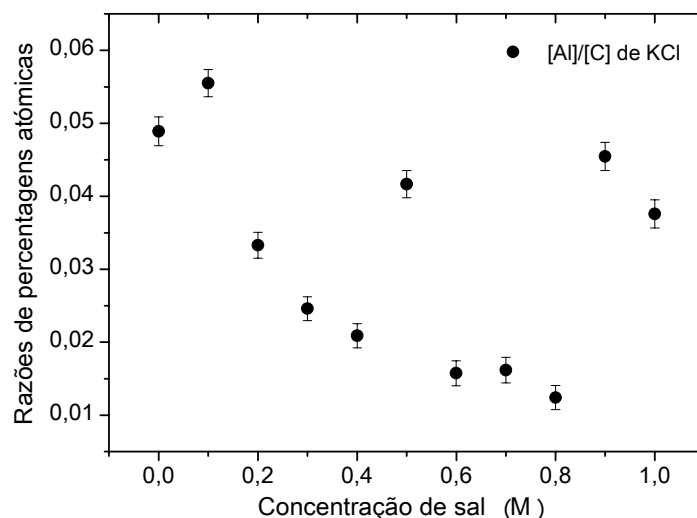


Figura 5.16 Razões de percentagens atômicas de [Al]/[C] obtidas por XPS em amostras de (POMA/PSS)₈, em função da concentração de sal de KCl.

5.4.2. Grau de ionização

O grau de ionização das moléculas de POMA em função da concentração de KCl também decresce em função da concentração de sal, como se pode observar do comportamento do gráfico da figura 5.17, onde se representam as razões de percentagens do azoto ionizado em relação ao azoto, em função da concentração de sal.

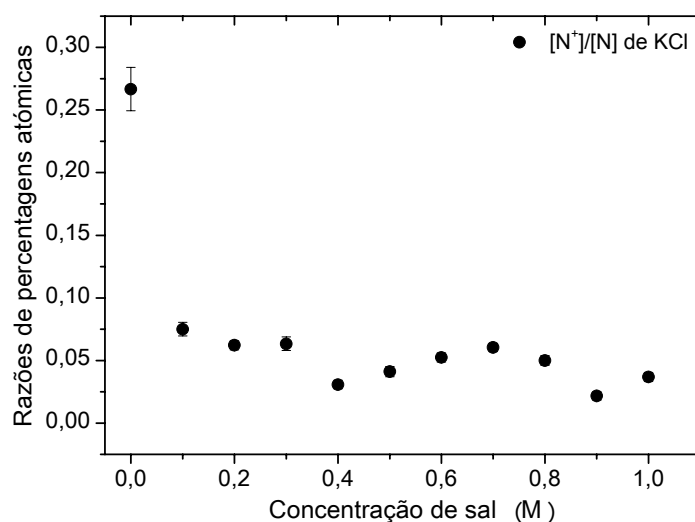


Figura 5.17 Razões de percentagens atômicas de $[N^+]/[N]$ obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS)₈, em função da concentração de sal de KCl.

A relação entre o número de átomos de azoto associados à POMA, e o número de átomos de enxofre associados ao PSS, em função da concentração de sal de KCl, encontra-se patente no gráfico da figura 5.18, tal como a relação entre os grupos ionizados de ambos os polielectrólitos.

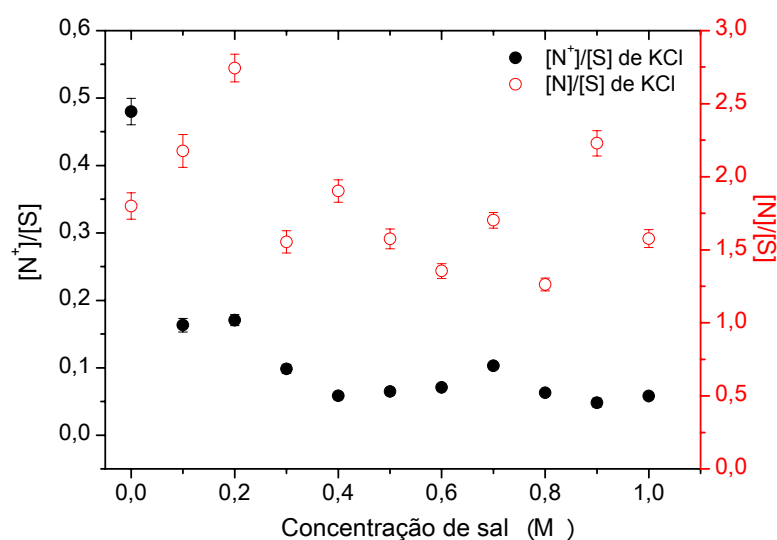


Figura 5.18 Razões de percentagens atômicas de $[N^+]/[S]$ e $[N]/[S]$ obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS)₈, em função da concentração de sal de KCl.

Da figura 5.18 a razão entre $[N]/[S]$ aumenta para a concentração de sal inferior ou igual a 0,2 M, baixando depois para um valor praticamente constante. Este comportamento já tinha sido observado no caso de filmes preparados com NaCl. Por outro lado a razão $[N^+]/[S]$ decresce inicialmente tomando depois um valor praticamente constante.

5.4.3. Contraíões nos filmes POMA/PSS

A presença de contraíões de Na^+ e K^+ nos filmes de POMA/PSS preparados com diferentes concentrações de KCl pode ser observado no gráfico da figura 5.19, onde as razões $[K]/[S]$, $[Na]/[S]$ e $[Na]+[K]/[S]$ são representadas em função da concentração de sal. Deste gráfico pode observar-se que para uma concentração de sal de KCl nula, existem iões de sódio nos filmes, que embora decresçam em quantidade relativa à medida que a concentração de KCl aumenta, se mantêm na amostra numa quantidade residual, enquanto o número de iões de potássio vai aumentando com a concentração até parecer saturar.

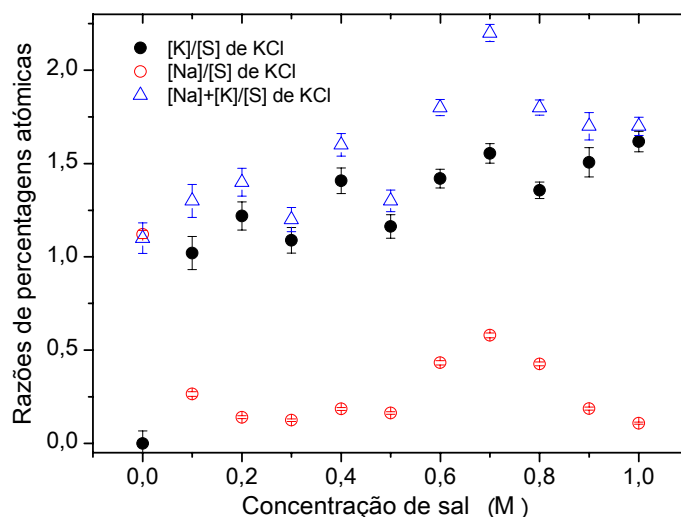


Figura 5.19 Razões de percentagens atômicas de $[K]/[S]$, $[Na]/[S]$ e $[Na+K]/[S]$ obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS)₈, em função da concentração de sal de KCl.

Foram calculadas também as razões de percentagens atômicas $[Cl]/[N]$, $[K]/[S]$ $[Cl]/[N]^+$, e $[Cl]/[N]$ (ver tabela 5.4), a partir das quais se construíram os gráficos das figuras 5.20 e 5.21. Da figura 5.20 pode verificar-se que ao substituir o átomo de sódio pelo átomo de potássio, para as mesmas concentrações de sal, por comparação dos resultados obtidos com os já observados para o cloreto de sódio, o comportamento é similar. Por outro lado também se pode verificar que para uma concentração de sal de 0 M, aparecem contraíões de sódio, o que significa que os mesmos não são removidos, ao contrário do observado em filmes de PAH/PSS.

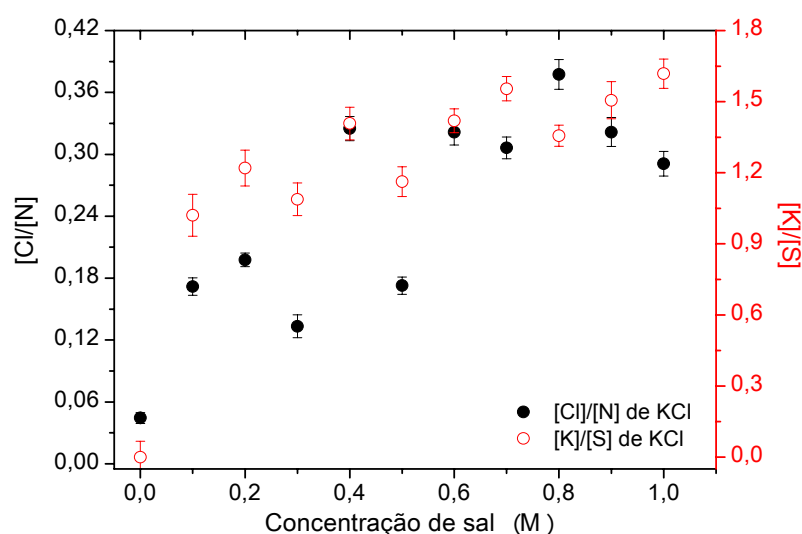


Figura 5.20 Razões de percentagens atômicas de $[Cl]/[N]$ e $[K]/[S]$, obtidas por XPS, em amostras de $(POMA/PSS)_8$, preparadas com várias concentrações de KCl, em função da concentração de sal.

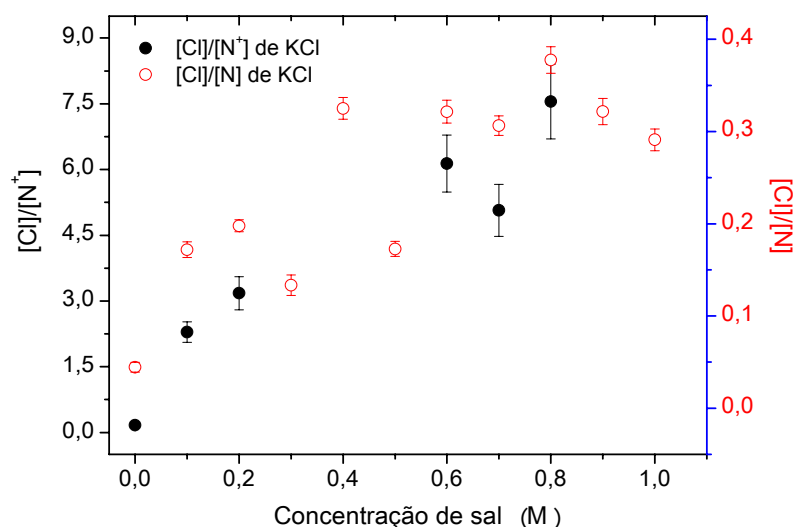


Figura 5.21 Razões de percentagens atômicas de $[Cl]/[N^+]$ e $[Cl]/[N]$ obtidas por XPS em amostras de (POMA/PSS)₈, em função da concentração de sal de KCl.

5.5 Comparação entre amostras preparadas com os dois tipos de sal

Nas duas próximas secções serão apresentados os resultados que comparam amostras utilizando dois diferentes tipos de sal.

5.5.1. Contribuição dos dois tipos de sal

O tipo de sal das soluções parece influenciar, a razão entre azotos e carbonos, nos filmes LbL, embora esta razão seja praticamente constante para os dois tipos de sal, e é ligeiramente inferior para as amostras preparadas com KCl. Este comportamento pode ser verificado no gráfico da figura 5.22 que representa as razões de percentagens atômicas de azoto e carbono em função da concentração de sal para amostras preparadas com soluções de NaCl e KCl.

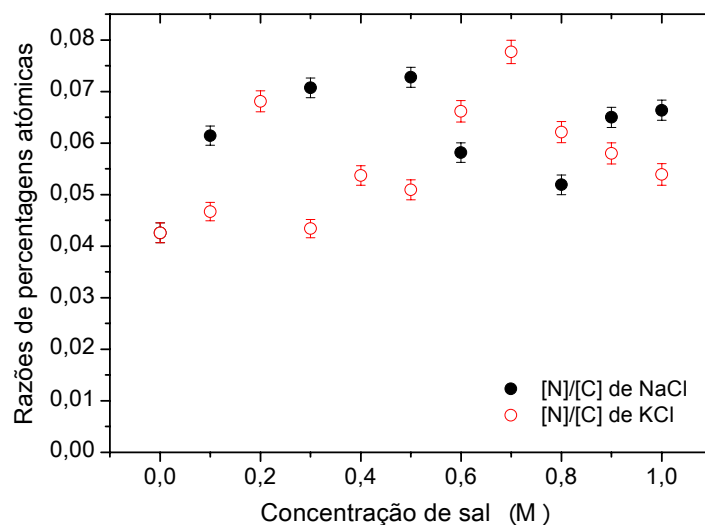


Figura 5.22 Razões de percentagens atômicas de $[N]/[C]$ obtidas por XPS em amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.

A presença de sal também reduz a razão entre o azoto ionizado em relação ao carbono, como se pode observar na representação gráfica da figura 5.23, onde aquela razão foi representada em função da concentração de sal.

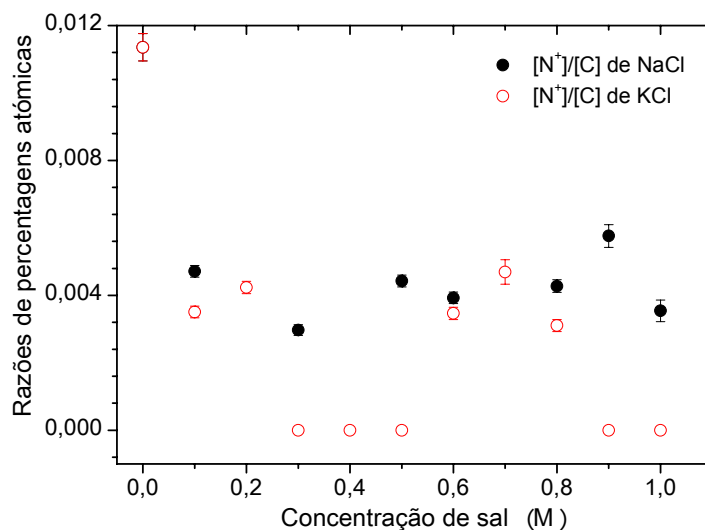


Figura 5.23 Razões de percentagens atômicas de $[N^+]/[C]$ obtidas por XPS em amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.

A razão entre o enxofre e o carbono para ambos os tipos de sal, aumenta à medida que a concentração de sal aumenta, seguindo o mesmo comportamento, como pode ser observado do gráfico da figura 5.24.

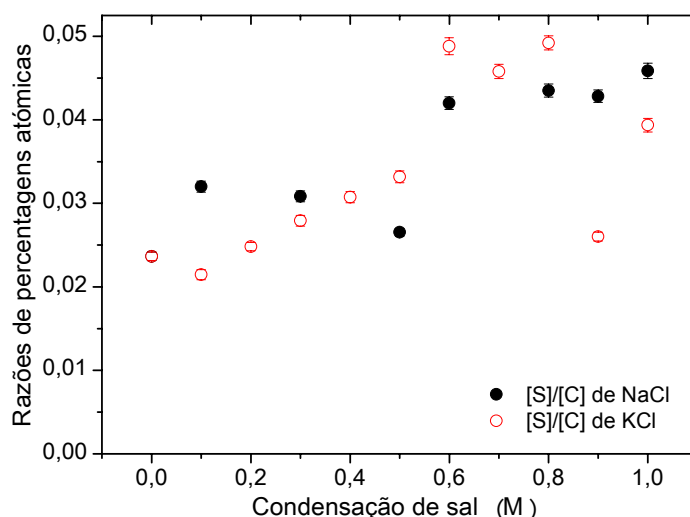


Figura 5.24 Razões de percentagens atômicas de $[S]/[C]$ obtidas por XPS em amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.

A razão entre o azoto e enxofre, diminui para os dois casos à medida que a concentração de sal aumenta, seguindo o mesmo comportamento, como pode ser observado do gráfico da figura 5.25.

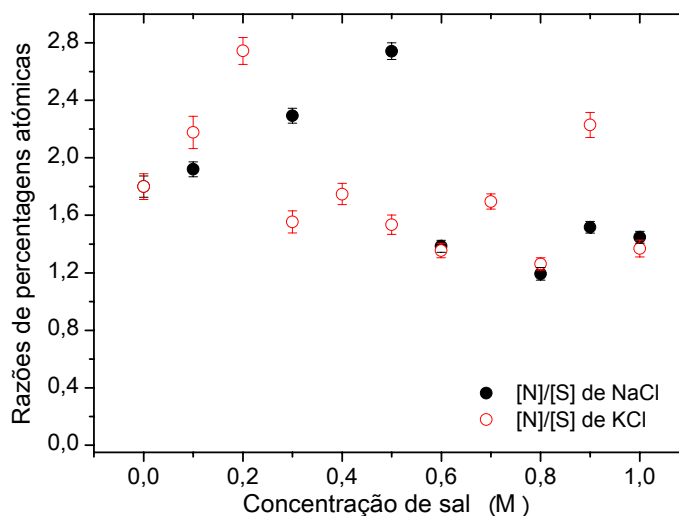


Figura 5.25 Razões de percentagens atômicas de $[N]/[S]$ obtidas por XPS em amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.

5.5.2. Relação entre grupos ionizados dos dois polielectrólitos

A presença de diferentes tipos de sal na solução de PSS influencia a razão entre os grupos ionizados dos filmes POMA/PSS, tal como se pode observar no gráfico da figura 5.26, onde foi representado a razão entre as percentagens atômicas de $[N^+]$ e de $[S]$ nas amostras com os dois tipos de sal em função da concentração de sal. O comportamento geral desta razão em função da concentração de sal é semelhante, decrescendo exponencialmente com o aumento de sal. No entanto, as amostras preparadas a partir de soluções com NaCl apresentam um valor superior do patamar alcançado para a razão $[N^+]/[S]$. Isto indica que a substituição de contraíões pode levar à desprotonação do polielectrólito POMA.

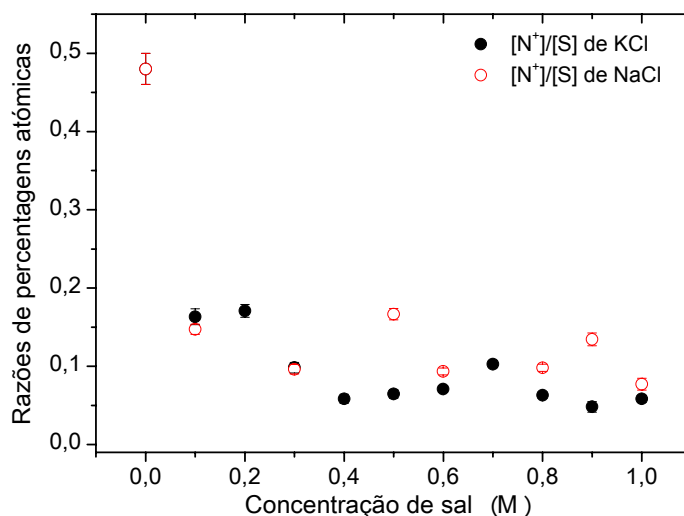


Figura 5.26 Razões de percentagens atômicas de $[N^+]/[S]$ obtidas por XPS em amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.

5.5.3. Efeito no grau de ionização da POMA

A presença do contraíão potássio do PSS contribui para uma diminuição do grau de ionização do POMA. Este resultado pode ser observado no gráfico da figura 5.27, onde as razões $[N^+]/[N]$, se encontram representadas em função da concentração para os dois tipos de sal utilizados, presentes na solução de PSS.

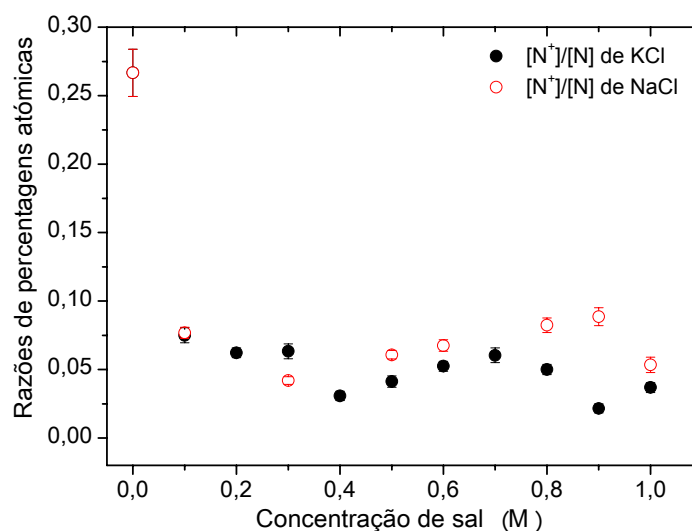


Figura 5.27 Razões de percentagens atômicas de $[N^+]/[N]$ obtidas por XPS em amostras de (POMA/PSS)₈, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.

5.5.4. Efeito dos contraíões

A razão entre as percentagens atômicas de íões cloro e as percentagens de átomos de azoto ionizado, para ambos os tipos de sal, em função da concentração de sal pode ser observada no gráfico da figura 5.28.

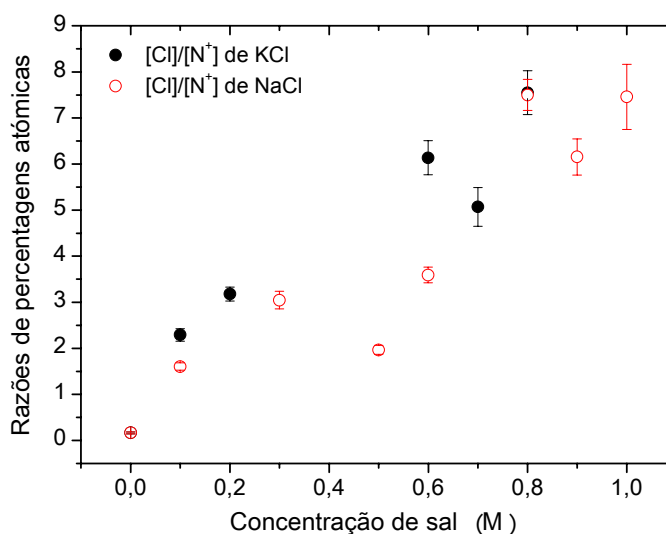


Figura 5.28 Razões de percentagens atômicas de $[Cl]/[N^+]$ obtidas por XPS em amostras de (POMA/PSS)₈, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.

Do gráfico da figura 5.28 verifica-se que esta razão aumenta linearmente com a concentração de sal, sendo que este aumento é independente do tipo de sal.

Relativamente à razão entre a percentagem atómica de iões positivos e a percentagem atómica de enxofre, verifica-se que aumenta com a concentração de sal após o que tendem para a saturação onde as quantidades parecem ser independentes do tipo de sal, tal como mostra o gráfico da figura 5.29.

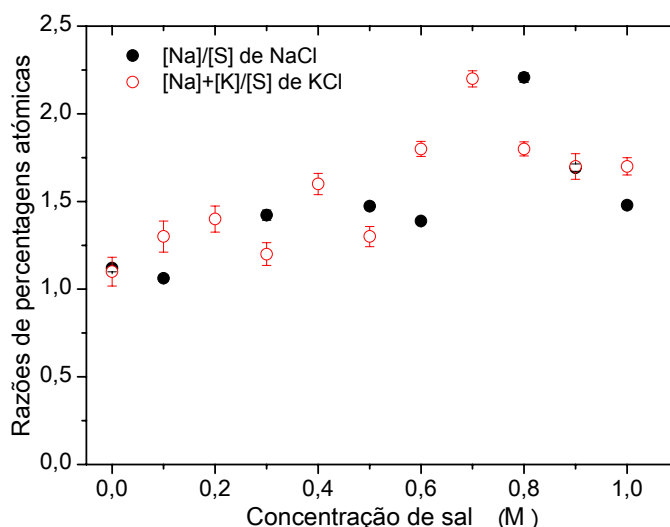


Figura 5.29 Razões de percentagens atômicas de $[Na]/[S]$ e $[Na]+[K]/[S]$ obtidas por XPS de amostras de $(POMA/PSS)_8$, em função da concentração de sal de NaCl e de KCl.

5.6 Presença de água em filmes de POMA

5.6.1. Espectros de infravermelho de POMA/PVS

Os filmes automontados de $(POMA/PVS)_{10}$, adsorvidos sobre substratos de fluoreto de cálcio (CaF_2) foram caracterizados por espectrofotometria na região do infravermelho. Os espectros de infravermelho revelaram a presença de moléculas de água, a avaliar pelas bandas de absorção observadas entre 3500 a 2800 cm^{-1} . De facto, nesta região estão presentes os modos de vibração atribuídos à molécula de água [175].

O espectro representado na figura 5.30 corresponde à gama de números onda associados ao modo de distensão N-H a 3300 cm^{-1} e a 3380 cm^{-1} , este último em fase gasosa [70,24]. Acresce ainda que nos filmes de POMA/PVS, o espectro de transmissão revela a presença de bandas de energias correspondentes à vibração de distensão N-H em número superior ao observado em condições isoladas, isto é, onde não há qualquer efeito do meio.

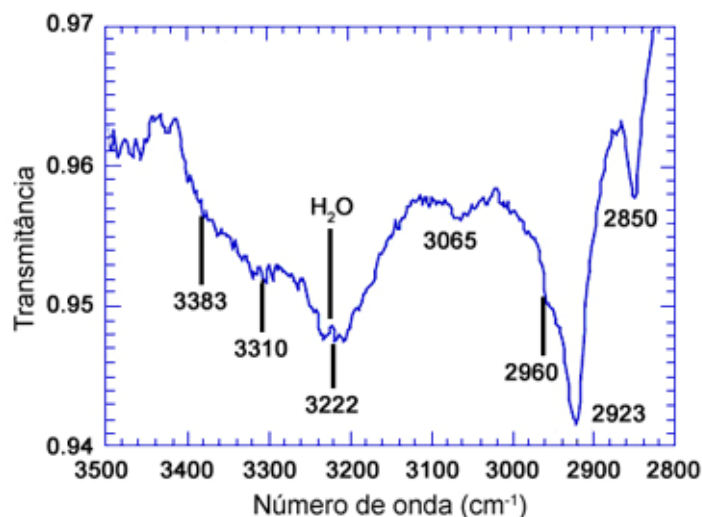


Figura 5.30 Espectro de transmitância na região do infravermelho de 2800 a 3500 cm^{-1} , de um filme de $(\text{POMA/PVS})_{10}$ adsorvido sobre um substrato de fluoreto de cálcio.

As bandas a 2850 , 2923 e 2960 cm^{-1} , estão associadas às vibrações de deformação axial dos grupos C-H [176] e a banda pequena a 3065 cm^{-1} está associada à vibração de deformação axial da ligação C-H do anel aromático. A banda centrada a 3222 cm^{-1} apresenta uma largura considerável, estendendo-se à gama de números de onda de 3250 a 3200 cm^{-1} está relacionada com vibrações de deformação axial da ligação O-H, originadas por ligações intermoleculares do tipo pontes de hidrogénio. Como nem o POMA, nem o PVS possuem grupos OH, esta banda só pode ser devida à presença de moléculas de água que se encontram ligadas ao polímero. Esta constatação parece ser reforçada pelo facto de os espectros de infravermelho, terem sido obtidos em vácuo, o que à partida exclui a possibilidade da existência de moléculas de água livre no polímero. Por outro lado, esta conclusão é consistente com a existência de uma rede de moléculas de água, que permite a interacção de

moléculas de POMA com moléculas de PVS e PSS. O crescimento dos filmes automontados pode também ser analisado a partir dos espectros de infravermelho na região entre 1800 a 900 cm^{-1} . De facto, os valores da transmitância corrigida para a linha de base nos números de onda de 1586 e de 1493 cm^{-1} , é atribuída aos anéis benzénicos que só fazem parte da POMA, e ao grupo sulfónico do poliácido vinilsulfónico a 1143 cm^{-1} , podem ser observados nos espectros. Os valores da intensidade, nestes números de onda em função do número de camadas ou bicamadas permite confirmar a linearidade das quantidades de POMA e PVS adsorvidas em função do número de camadas ou bicamadas [99].

A presença de ligações de hidrogénio nos filmes camada-sobre-camada, foi também confirmada por espectrofotometria na região do infravermelho em filmes $(\text{PAH/PSS})_6$ preparados a partir de soluções de sal e adsorvidos sobre substratos de fluoreto de cálcio. O espectro de infravermelho de uma camada de POMA adsorvida sobre filmes de $(\text{PAH/PSS})_6$ foi também medido, encontrando-se representado na figura 5.31. Neste, a diferença entre a transmitância e a linha de base foi representada na região entre 3700 a 2900 cm^{-1} , na qual se observa uma banda larga a 3200 cm^{-1} resultante da adsorção da camada de POMA. Da figura observa-se também um aumento da transmitância na região entre 3550 e 3200 cm^{-1} que pode ser atribuída às vibrações de deformação axial da ligação O-H, originada pela presença de ligações intermoleculares de pontes de hidrogénio. Este resultado é consistente com o obtido em filmes de POMA/PVS por Raposo e colaboradores [65].

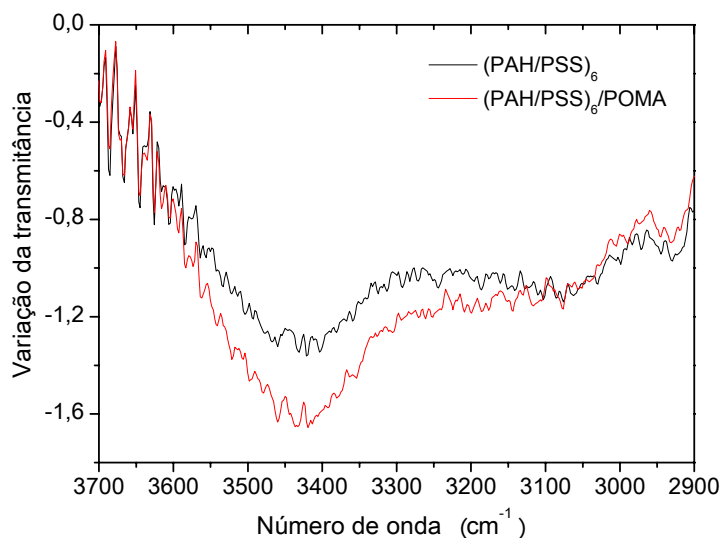


Figura 5.31 Espectro de transmitância obtido na região do infravermelho por FT-IR (*Fourier Transform-Infrared*) no intervalo de 3700 a 2900 cm^{-1} para dois filmes, LbL, $(\text{PAH/PSS})_6$ e $(\text{PAH/PSS})_6/\text{POMA}$.

5.6.2. Caracterização por ultravioleta do vácuo

A caracterização de filmes camada-sobre-camada, na região do ultravioleta do vácuo, incidiu sobre filmes de $(\text{POMA/PSS})_{14}$ e $(\text{POMA/PVS})_{10}$. Estes filmes foram preparados a partir de soluções aquosas de PSS e PVS com uma concentração de 0,3 M de NaCl, sendo o tempo de adsorção de cada camada de 3 minutos. A solução de lavagem utilizada foi uma solução HCl 10^{-3} M, com um pH de 3, sendo o substrato utilizado o fluoreto de cálcio.

Na figura 5.32 encontram-se representados os espectros de absorção na região do ultravioleta, de filmes camada-sobre-camada de $(\text{POMA/PVS})_{10}$ e de $(\text{POMA/PSS})_{14}$. Deve salientar-se que para comprimentos de onda inferiores a 140 nm não foram efectuadas medidas, uma vez que abaixo deste comprimento de onda, o substrato de fluoreto de cálcio apresenta absorção significativa. Desta figura verifica-se também que, embora o filme de POMA/PVS tenha menos bicamadas a absorvância na região do ultravioleta é superior à do filme de POMA/PSS.

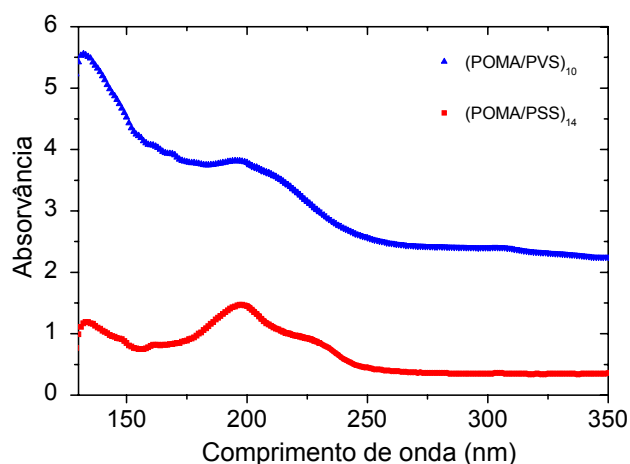


Figura 5.32 Espectro de foto-absorção na região do ultravioleta do vácuo (VUV), em filmes camada-sobre-camada, $(\text{POMA/PVS})_{10}$ e $(\text{POMA/PSS})_{14}$, preparados com uma solução aquosa de 0,3 M de NaCl, adicionada aos polielectrólitos aniônicos e adsorvidos sobre substratos de fluoreto de cálcio.

A fim de se analisarem as bandas obtidas, a linha de base na região de 170 nm a 240 nm foi retirada ao espectro das amostras $(\text{POMA/PVS})_{10}$ e as bandas foram ajustadas a curvas gaussianas. O resultado do ajuste encontra-se representado no gráfico da figura 5.33.

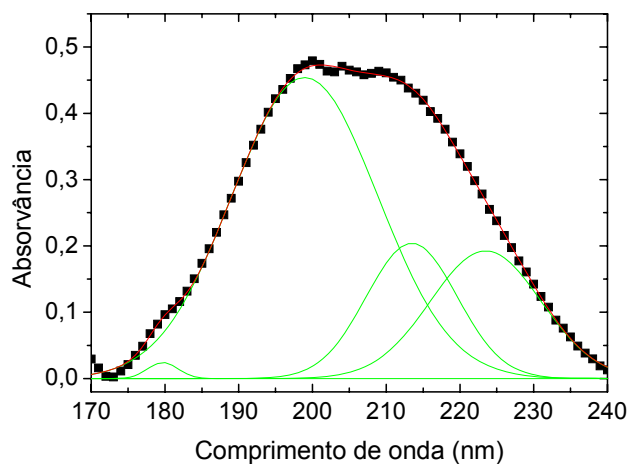


Figura 5.33 Espectro de foto-absorção na região do ultravioleta do vácuo (VUV), de um filme $(\text{POMA/PVS})_{10}$, preparado com uma solução aquosa de PVS de 0,3 M de NaCl, e adsorvido sobre substrato de fluoreto de cálcio. As linhas a verde representam curvas gaussianas resultantes do ajuste do espectro obtido.

Do ajuste destacam-se 4 bandas centradas a 180 nm (6,90 eV), 199 nm (6,23 eV), 213 nm (5,82 eV) e 223 nm (5,56 eV), em que a de mais alta energia, deverá conter a contribuição de dois grupos, sendo um deles o grupo sulfona do PVS [177] e o outro o grupo NH^+ da POMA [178,179]. A banda a 199 nm corresponderá a uma das transições ($\pi \rightarrow \pi^*$) nos benzenos da POMA e o mesmo poderá acontecer à banda que se encontra a 223 nm. A banda a 213 nm está associada a uma transição do tipo ($n \rightarrow \sigma^*$) do grupo sulfona ($\text{S}=\text{O}=\text{S}$) presente no PVS [180].

O polielelectrólito aniónico, PVS, apresenta o grupo sulfona ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$) que absorve em regiões de comprimentos de onda <180 nm ($< 6,89$ eV), associadas a transições do tipo ($n_s \rightarrow \pi^*$), [176]. Na tabela 5.5 estão indicados os parâmetros obtidos do ajuste a curvas gaussianas do espectro de absorção do filme, camada-sobre-camada, (POMA/PVS)₁₀.

Tabela 5.5 Parâmetros adquiridos depois de feito o ajuste com curvas gaussianas de um espectro obtido na região do ultravioleta do vácuo, de um filme (POMA/PVS)₁₀.

Banda	Posição do pico (nm)	Posição do pico (eV)	Largura a meia altura (nm)	Atribuição
1	179,7±0,4	6,90±0,02	4,1±0,9	Grupo sulfona do PVS e NH^+ da POMA
2	199±1	6,23±0,03	19,7±0,9	($\pi \rightarrow \pi^*$)
3	213±2	5,82±0,05	12±2	($\pi \rightarrow \pi^*$)
4	223±4	5,56±0,01	15±3	($n_s \rightarrow \sigma^*$)

Na figura 5.34 encontra-se representado o espectro de uma amostra de (POMA/PSS)₁₄ na região entre 170 nm a 275 nm, ao qual foi retirada a linha de base. As bandas deste espectro também foram adaptadas a componentes gaussianas. As referências [178] e [179] estão relacionadas com as fases gasosas de grupos semelhantes (grupos aminas NH_3 e NH_2). Conseguem identificar um estado de Rydberg nesta mesma região e por analogia entende-se que se pode atribuir esta transição a estes grupos NH^+ . Evidenciam-se por ajuste 4 componentes gaussianas aos dados experimentais centradas a 170 nm (7,29 eV), 197 nm (6,29 eV), 226 nm

(5,49 eV) e 255 nm (4,86 eV). A banda a energias mais elevada pode ser associada ao grupo amina NH^+ , por comparação com os espectros de aminas em fase gasosa onde se observam estados de Rydberg, nesta região (8,22 eV) [178, 179]. Esta banda poderá conter ainda uma contribuição das transições da molécula de água [181]. As restantes bandas correspondem a transições do tipo $(\pi \rightarrow \pi^*)$ que ocorrem nos grupos benzénicos da POMA e do PSS. De acrescentar ainda que a banda a 255 nm poderá corresponder a uma transição vibrónica no benzeno [182]. O polieletrólito aniónico PSS, possui as três bandas características do benzeno, correspondentes a 184 nm (6,74 eV), 204 nm (6,08 eV) e 256 nm (4,84 eV) associadas com transições do tipo $(\pi \rightarrow \pi^*)$ [177].

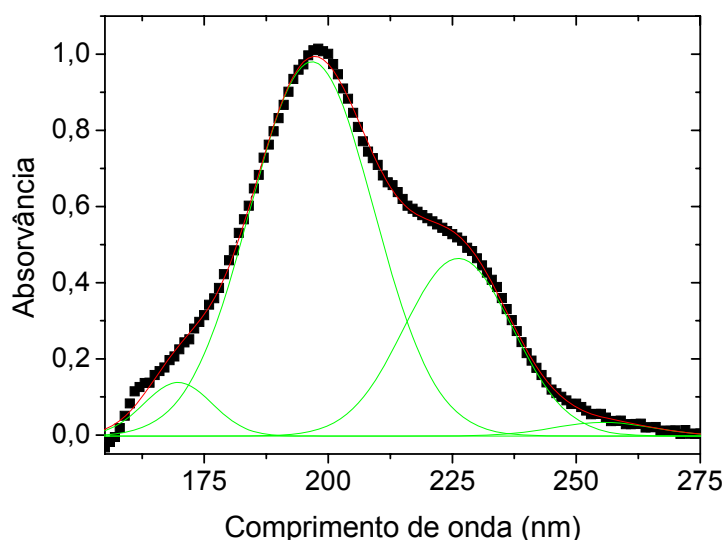


Figura 5.34 Espectro de foto-absorção de um filme $(\text{POMA/PSS})_{14}$ na região do ultravioleta do vácuo (VUV), preparado a partir de uma solução aquosa de PSS com 0,3 M de NaCl, e adsorvido sobre substrato de fluoreto de cálcio. As linhas a verde representam curvas gaussianas resultantes do ajuste do espectro obtido.

No entanto, há autores que defendem que a banda a 256 nm é uma transição opticamente proibida, que em fase gasosa se pode tornar observável, embora com baixa intensidade, tratando-se de uma transição vibrónica [183,182], resultante do acoplamento entre o estado electrónico em causa e uma excitação vibracional.

Na tabela 5.6 encontram-se apresentados os parâmetros resultantes do ajuste a curvas gaussianas, do espectro de absorção do filme, LbL, (POMA/PSS)₁₄.

Tabela 5.6 Parâmetros obtidos do ajuste a curvas gaussianas do espectro de um filme (POMA/PSS)₁₄.

Banda	Posição do pico (nm)	Posição do pico (eV)	Largura a meia altura (nm)	Atribuição
1	170±1	7,29±0,04	13,7±0,8	NH ⁺ da POMA
2	196,7±0,2	6,30±0,01	24,9±0,6	($\pi \rightarrow \pi^*$)
3	226±1	5,49±0,02	21,9±1,1	($\pi \rightarrow \pi^*$)
4	255±4	4,86±0,07	20,0±5,1	Transição do benzeno

Obtiveram-se bandas que correspondem a transições electrónicas e não picos porque uma vez que o tipo de interação está directamente relacionado com a complexidade dos filmes, existindo assim o efeito de diversos graus de liberdade com a influência do meio e portanto contribuindo todos eles para que as bandas observadas se tornem de estrutura mais larga, resultando numa estrutura com características difusas.

Finalmente, da análise destes espectros obtidos na região do ultravioleta, pode-se verificar que a presença de moléculas de água nos filmes não se encontra excluída, uma vez que aparecem bandas de absorção em ambos os tipos de amostras na região onde a molécula de água absorve, nomeadamente, a cerca de 7.5 eV. Nesta conformidade e tendo em atenção os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho, a hipótese da presença de moléculas de água nas amostras não podem ser desprezada.

5.6.3. Caracterização por XPS

Os espectros de XPS também podem dar informação acerca da presença de moléculas de água nestes filmes, tal como foi visto no capítulo anterior. No entanto, a razão entre o oxigénio não ligado aos grupos de enxofre e o número de grupos ionizados permite avaliar o número médio de moléculas de água que se encontram a

rodear os grupos iónicos dos polielectrólitos, sendo esta razão representada matematicamente pela expressão:

$$\frac{[O] - 3[S] - [N]}{[N^+] + [S]} \quad (5.1)$$

Na figura 5.35, a razão representada pela expressão 5.1, calculada para as amostras de POMA preparadas com os dois tipos de sal foi representada em função da concentração de sal. Desta figura pode-se constatar que a razão de átomos de oxigénio por grupo iónico diminui à medida que a concentração de sal aumenta. Concluindo-se que há um decréscimo no número de moléculas de água à medida que aumenta a concentração de sal.

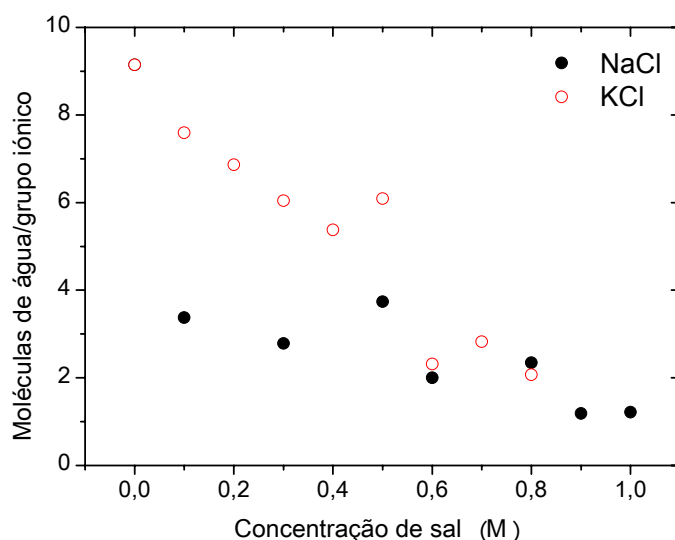


Figura 5.35 Razões de percentagens atómicas de $[O]-3[S]-[N]/[N^+]+[S]$ de KCl e $[O]-3[S]-[N]/[N^+]+[S]$ de NaCl, obtidas por XPS de amostras de (POMA/PSS)₈, em função da concentração de sal.

Para se comparar a quantidade de moléculas de água em relação à quantidade de grupos iónicos que existem nas amostras de POMA/PSS com as que existem nas amostras de PAH/PSS secas e molhadas, foram representados os valores obtidos da expressão 5.1 para aquelas amostras em função da concentração de sal e representados graficamente na figura 5.36.

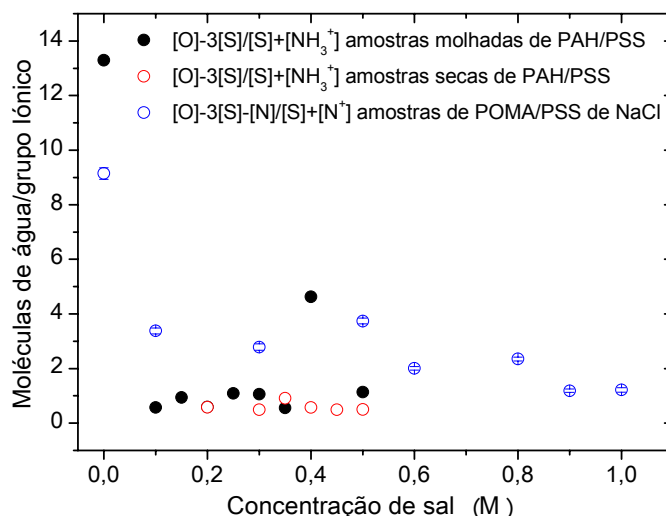


Figura 5.36 Razões de percentagens atômicas de $[O]-3[S]/[S]+[NH_3^+]$ de filmes de PAH/PSS molhados e secos e, razões de percentagens atômicas de $[O]-3[S]-[N]/[S]+[N^+]$ filmes de POMA/PSS de NaCl, obtidas por XPS, em função da concentração de sal.

A figura 5.36 mostra que na ausência de sal, o número de moléculas de água por grupo iônico é sempre o mais elevado em todos os tipos de amostras. O valor desta razão diminui para um valor praticamente constante em filmes de PAH/PSS preparados com sal, tomando os valores médios de 1 e 2 moléculas de água por grupo iônico nas mostras secas e molhadas, respectivamente. No entanto, no caso das amostras de POMA, o número de moléculas de água por grupo iônico decresce linearmente com a concentração de sal.

Estes resultados são de extrema importância porque mostram que é possível controlar o número de moléculas de água em filmes automontados, um assunto que até aqui tem sido muito pouco explorado. De acordo com a literatura, Schlenoff e colaboradores [184] encontraram um número de moléculas de água por grupo iônico de 6 e 7, respectivamente, para os polieletrólitos PAH/PSS e poli(cloreto de dimetildialamônio) PDDA(PDADMA)/PSS, assumindo as densidades respectivamente de 1,2 e 1,1 g cm⁻³, sendo que os pares de iões dos polieletrólitos catiónicos e aniônicos ocupam 35% e 33% do volume completamente hidratado respectivamente, do PAH/PSS e do PDADMA/PSS. Por outro lado, estudos da reflectividade de neutrões realizados por Steitz e colaboradores [146] forneceram

informação mais detalhada acerca do gradiente de densidade das cadeias do polielectrólito através do filme e, mostram a influência da água na sua estrutura interna. Aqueles investigadores verificaram ainda que a densidade do polielectrólito é determinada pelas condições de adsorção e não pode ser mudada pela adição de sal depois da adsorção. A espessura de uma bicamada de um filme PAH/PSS aumenta linearmente com $\sqrt{C_{\text{NaCl}}}$ e nenhuma mudança foi observada na espessura do filme depois de este ser enxaguado com uma solução de NaCl, após completado o processo de adsorção. A quantidade de água é de 42% do precursor e cerca de 56% do solvente adsorvido no filme. Por outro lado, o efeito da secagem na espessura da multicamada reduz em cerca de 30% a espessura do filme.

5.7 Condutividade eléctrica em filmes POMA

Espera-se à partida que a presença de contraíões nestes filmes modifique a sua condutividade eléctrica bem como a sua relaxação dipolar. Com vista a se entender quais destes mecanismos ocorrem, as propriedades eléctricas destes filmes preparados com e sem sal foram caracterizadas por espectroscopia de impedância. As medidas de impedância serão também utilizadas para obter informação sobre a distribuição espacial, nomeadamente, o ordenamento e regularidade das superfícies em estudo. Para efeitos de comparação foram obtidas algumas curvas características de tensão-corrente em modo DC.

5.7.1. Conceitos fundamentais

A caracterização da condutividade eléctrica em função da frequência é a prática mais adequada para se estudar a dinâmica de iões em materiais e também os processos de condução em materiais condutores. Esta técnica de caracterização fornece ainda informação acerca da relaxação dipolar que também contribui para a condutividade. O método consiste em se aplicar uma diferença de potencial

alternada $V_s = V_0 \exp(i\omega t)$ à amostra e medir-se a fase e amplitude da intensidade de corrente I . A impedância complexa Z^* da amostra será

$$Z^* = \frac{V}{I} = Z' + iZ'' \quad (5.2)$$

Sendo Z' e Z'' as componentes real e imaginária da impedância. A resposta dieléctrica no domínio da frequência é geralmente descrita pela dependência da permitividade eléctrica complexa ε^* em função da frequência $\omega = 2\pi f$, dada por

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (5.3)$$

Onde ε' e ε'' representam, respectivamente a parte real e imaginária da permitividade eléctrica. No que diz respeito à densidade de corrente pode-se escrever

$$J = i(\varepsilon' - i\varepsilon'')\omega E = (\omega\varepsilon'' + i\omega\varepsilon')E = (\sigma' + i\sigma'')E \quad (5.4)$$

E a tangente de perdas ($\tan \delta$) é definida pela relação

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (5.5)$$

5.7.2. Condutividade em filmes de polianilina

Os polímeros condutores consistem de cadeias de carbono com ligações duplas alternadas com ligações simples que permitem a formação de uma banda condutora a uma dimensão, ou seja, ao longo da cadeia polimérica. Numa primeira aproximação os polímeros condutores podem ser considerados como dispersões condutivas onde a condução entre cadeias condutoras se dá por saltos. De facto, nos materiais de polímeros condutores, só a condução por saltos torna possível o transporte de carga eléctrica nos pontos onde exista a perda de continuidade da banda de condução, estados localizados. Nestas condições, o transporte de carga pode ser gerado pela excitação térmica dos electrões através do hiato da banda, da banda de valência para estados aceitadores ou de doadores para a banda de condução, o que quer dizer que só é possível mover cargas entre estados localizados por excitação térmica. Esta condução requer que os electrões executem saltos discretos através da barreira de energia de um sítio para o próximo. Uma vez que um electrão pode saltar a barreira de energia ou passar através da barreira por efeito de túnel, a importância relativa destes dois mecanismos depende da forma da barreira, da separação dos sítios ou da energia térmica disponível. Para que um electrão salte entre sítios tem de adquirir energia térmica suficiente para superar a energia da barreira, enquanto que para que um electrão possa atravessar a barreira por efeito de tunel é necessário que a separação entre sítios seja suficientemente pequena para que a cauda da função de onda do electrão se possa estender através da barreira. É também possível que ocorra um processo concertado em que o electrão é suficientemente activado termicamente para que suba a barreira e que permita que o efeito de tunel possa ocorrer. Este processo torna-se importante para regiões onde os sítios vizinhos mais próximos se encontram longe, uma vez que a probabilidade de ocorrerem saltos de longa distância é influenciada pela extensão espacial das caudas das funções de onda. Este tipo de mobilidade termicamente activada irá aumentar com a temperatura e claro contrastar com o que acontece na banda de condução. Importa aqui realçar que a condutividade electrónica através da cadeia do polímero condutor é um processo rápido e que portanto não pode ser observado na janela de frequências usadas na espectroscopia de impedância (0,1

Hz a 1MHz), no entanto, os processos de condução por saltos podem ser observados nestas frequências. Os tempos característicos dos processos de condução por saltos estão também relacionados com a distância entre sítios disponíveis para o electrão, isto é, uma banda de condução associada a uma região condutora e a região condutora seguinte. Aqui entra o conceito de desordem que foi pela primeira vez considerado por Anderson [185] que segundo o qual mesmo no caso de um meio ser isolante pode ocorrer condução, apresentando esta condução uma energia de activação, ΔE , bem definida e do tipo Arrhenius

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \frac{\Delta E}{k_B T} \quad (5.6)$$

Sendo σ a condutividade, k_B a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta. No entanto, foi Mott [186] que verificou que à medida que a gama de saltos aumenta, maior é a probabilidade de um electrão encontrar um sítio com uma barreira de energia menor, de tal forma que os saltos de longo alcance dependem do tamanho das caudas das funções de onda dos electrões. Este comportamento leva a uma dependência característica com a temperatura que difere da lei de Arrhenius comum dos processos termicamente activados e que pode ser representada pela expressão de Mott e Davis

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right] \quad (5.7)$$

Onde a temperatura T_0 depende da estrutura electrónica e da distribuição de energia de estados localizados e γ é um parâmetro que depende da distribuição de sítios no espaço. Dependendo da dimensão em que podem ocorrer os saltos, γ pode assumir os valores de 1/2, 1/3 e 1/4, respectivamente para 1, 2 e 3 dimensões. No entanto, no caso de polímeros condutores tem-se verificado experimentalmente que o coeficiente γ pode ter outros valores tais como: a) $\gamma = 3/7$ atribuido a saltos entre estados superlocalizados [187]; b) $\gamma = 2/3$ associado a saltos numa gama variável se devem também a estados superlocalizados e também a interacções de Coulomb [188]; e, c) $\gamma = 1/(D_{\text{fract.}} + 1)$ onde $D_{\text{fract.}}$ é a dimensão fractal e os saltos numa gama

variável devem-se a funções de onda localizadas espacialmente de um modo fractal [189-191]. No entanto, de acordo com Yoon e colaboradores [192], estes modelos não conseguem descrever o aumento sistemático de γ até 1, como veremos mais adiante aquando da discussão dos resultados obtidos em filmes de POMA. No entanto, uma vez que em certos casos o comprimento do salto é comparável ao diâmetro das fibrilas de polímero condutor perto do limiar de percolação, i.e., nas condições para que se dê transporte de carga, o transporte por salto em que $\gamma = 1$ pode ser explicado pelo salto entre fibrilas vizinhas mais próximas, enquanto $\gamma = 1/2$ é observado em amostras abaixo do limiar de percolação e é típico de metais granulares.

O polímero POMA bem como as outras polianilinas têm vindo a ser caracterizados pela técnica de espectroscopia de impedância existindo já alguns resultados descritos na literatura. A caracterização eléctrica de filmes de POMA obtidos por derramamento a partir de soluções de POMA, cujas moléculas se encontram com diferentes graus de dopagem, i.e., com diferentes graus de ionização foi já obtida por Nogueira e colaboradores [193]. Estes investigadores mostraram que para amostras fracamente dopadas, i.e., valores baixos de grau de ionização das moléculas, a parte real da condutividade se mantém constante até 10^2 Hz, aumentando para as frequências mais elevadas e obedecendo à relação $\sigma(\omega) \propto \omega^n$ [194], sendo n uma constante com valor próximo de 1. Verificaram também que em amostras cujas moléculas de POMA se apresentam com níveis elevados de dopagem, a condutividade é independente da frequência para o intervalo de frequências medidas. Estes resultados foram interpretados por mecanismos de condutividade por *salto* característicos de materiais desordenados. Resultados de espectroscopia de impedância semelhantes aos obtidos por Nogueira, foram também obtidos por Yang e colaboradores [195] em compósitos de polianilina (PAni) para os quais se verificou que a parte real da condutividade complexa segue o comportamento AC de sólidos desordenados tomando n o valor de 0,6. Recentemente, Bianchi e colaboradores [196] estudaram medidas de condutividade AC de polianilina (PAni) com a temperatura, e estimaram um valor de 0,62 para o expoente da frequência que se revelou ainda ser independente da temperatura. Estes autores usaram o modelo de barreiras de energia livre aleatória para explicar os resultados

experimentais. Este modelo, proposto por Dyre e Schroder [197], considera um meio desordenado, onde existe uma distribuição de estados localizados de energia, sítios de residência para os portadores de carga, e a função de tempo de residência obtida pela média de todos os processos possíveis de decaimento, que são considerados seguir um decaimento exponencial com o tempo, de tal forma que o parâmetro de decaimento é activado pela temperatura e segue um processo de Arrhenius. Mais ainda, as barreiras de energia livre são uniformes e distribuídas de forma contínua entre um mínimo e um máximo de energia. Este modelo permite explicar o comportamento da componente real da condutividade com a frequência para os sólidos desordenados, nomeadamente um patamar a baixas frequências, seguido de um aumento da condutividade proporcional a ω^n e, finalmente, um outro patamar a frequências mais altas. No entanto, este modelo torna-se complicado de aplicar a meios que contenham também moléculas não condutoras.

5.7.3. Caracterização da condutividade DC em filmes de POMA/PSS

Com o objectivo de caracterizar a sua condutividade eléctrica, filmes de POMA/PSS e de POMA/PVS foram preparados a partir de soluções aquosas de PSS e PVS com diferentes concentrações do sal cloreto de sódio sobre substratos de vidro BK7. O tempo de adsorção em cada camada foi de 3 minutos e usou-se como solução de lavagem solução aquosa de HCl 10^{-3} M. Para se medir a condutividade depositaram-se eléctrodos de alumínio sobre a superfície do filme.

No gráfico da figura 5.37 encontram-se representadas as curvas de condutividade eléctrica DC em função da temperatura obtidas em filmes de POMA/PSS e POMA/PVS. Como se pode observar, a condutividade apresenta um comportamento de Arrhenius com a temperatura, comportamento típico de um meio semiconductor. Pode ainda constatar-se que à temperatura ambiente um filme (POMA/PSS)₂₀ apresenta uma condutividade da ordem de $10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, enquanto para um filme de (POMA/PVS)₁₂ apresenta uma condutividade duas ordens de grandeza superior de $10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

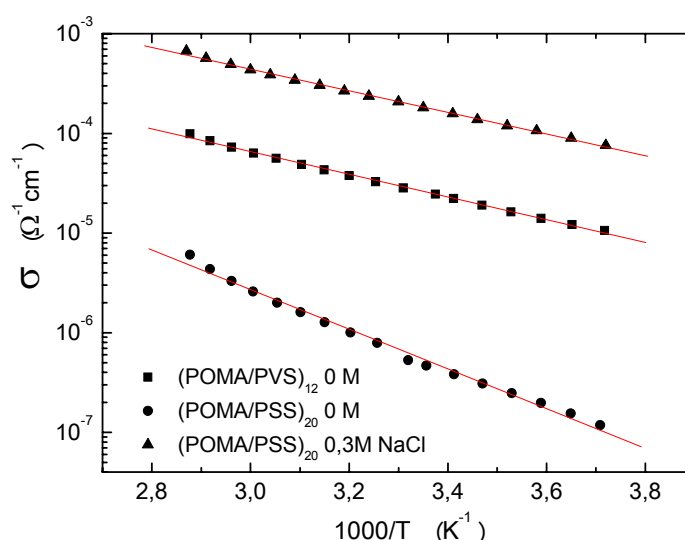


Figura 5.37 Condutividade eléctrica em função do inverso da temperatura, para filmes camada-sobre-camada de (POMA/PSS)₂₀ preparados com uma concentração de 0 M e 0,3 M de NaCl, e de (POMA/PVS)₁₂ preparado com uma concentração de 0 M, adsorvidos sobre substratos de vidro óptico, tipo BK7.

De acordo com o gráfico da figura 5.37 é nítida a variação exponencial da condutividade com o inverso da temperatura, para qualquer dos filmes preparados com ou sem sal. É de salientar que os filmes POMA/PSS a 0,5 M de NaCl e POMA/PVS a 0 M têm uma variação da condutividade com a temperatura, menos acentuada do que o filme POMA/PSS a 0 M, como também se pode observar nos resultados obtidos para as energias de activação apresentados na tabela 5.7.

Tabela 5.7 Resultados obtidos da condutividade e da energia de activação para filmes automontados de POMA/PSS e de POMA/PVS.

Concentração de sal (M)	Tipo de amostra	σ_0 ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	ΔE (eV)	$\sigma(25^\circ)$ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹
0	(POMA/PSS)20	2,65	0,395	$5,4 \times 10^{-7}$
0	(POMA/PVS)12	0,17	0,226	$2,6 \times 10^{-5}$
0,5	(POMA/PSS)20	0,002	0,213	$2,0 \times 10^{-4}$

Pode-se também observar do gráfico da figura 5.37 que para amostras de (POMA/PSS)₂₀ preparadas com uma concentração de 0,5 M de NaCl a condutividade eléctrica é mais elevada em cerca de três ordens de grandeza, em comparação com a condutividade da amostra de (POMA/PSS)₂₀ preparada com uma concentração de 0 M.

5.7.4. Caracterização por espectroscopia de impedância de filmes de POMA/PSS

Uma das constatações durante a medição das propriedades eléctricas de polímeros condutores foi de que a condutividade eléctrica é dependente do tempo da medida e da atmosfera em que se encontra a amostra, o que dificulta a análise dos resultados obtidos [99]. No entanto, a utilização da espectroscopia de impedância para análise das propriedades eléctricas, permite a sua caracterização, obtendo-se para além de mais informação, também maior fiabilidade nos resultados, tendo-se portanto decidido utilizar esta técnica.

5.7.4.1 Caracterização de filmes de POMA

Para se estudar os processos que levam à condutividade de filmes de POMA preparados com diferentes concentrações de sal foram medidos os espectros de impedância a diferentes temperaturas. As figuras 5.38 e 5.39 mostram as componentes reais da condutividade AC em função da frequência para várias temperaturas de filmes camada sobre camada preparados com e sem sal, de (POMA/PSS)₂₀ com uma concentração de 0 M de NaCl e (POMA/PSS)₂₀ com uma concentração de 0,5 M de NaCl, respectivamente.

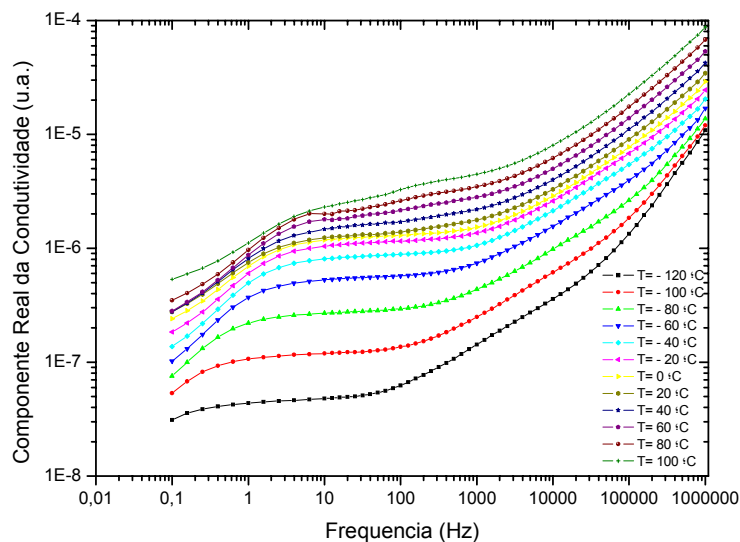


Figura 5.38 Componentes reais da condutividade AC de uma amostra de (POMA/PSS)₂₀ com uma concentração de 0 M de NaCl, em função da frequência para várias temperaturas.

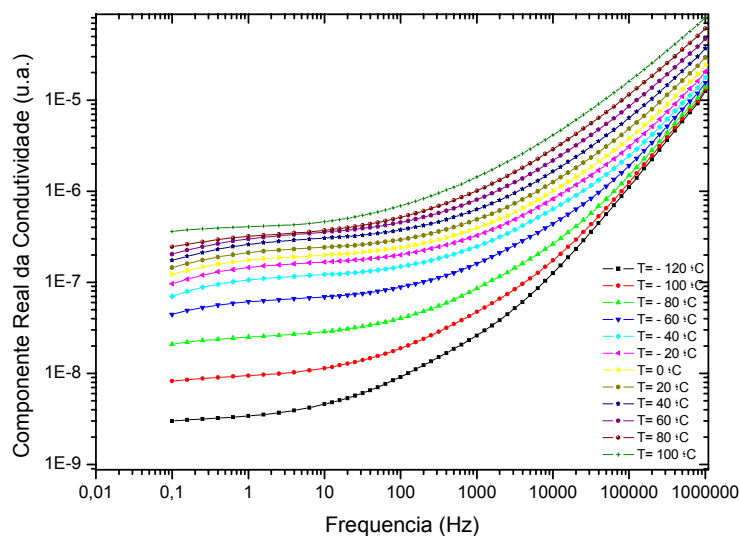


Figura 5.39 Componentes reais da condutividade AC de uma amostra de (POMA/PSS)₂₀ com uma concentração de 0,5 M de NaCl, em função da frequência para várias temperaturas.

Na gama de frequências medida e para baixas temperaturas, os espectros de impedância dos filmes de (POMA/PSS)₂₀ obtidos a partir de solução de PSS com uma concentração de 0,5 M de NaCl, apresentam a lei da universalidade AC dos

sólidos desordenados [198], enquanto que os espectros do filme de (POMA/PSS)₂₀ obtidos com uma solução de PSS com uma concentração de 0 M de NaCl, apresentam processos de relaxação a baixas frequências.

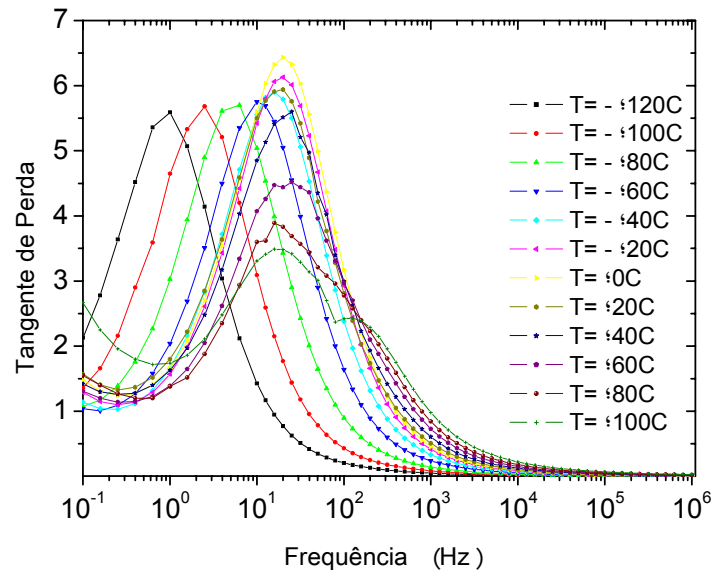
Antes de avançar na interpretação destes resultados, deve-se ter em conta o trabalho de J. Ross Macdonald [199] nomeadamente no que se refere à lei de potências que podem não assentar em modelo físicos, podendo o comportamento experimental observado dever-se a efeitos de eléctrodos que não contribuem para a resposta eléctrica a baixas frequências mas que contribuem significativamente nas altas frequências. Por outro lado o modelo proposto de Dyre e Schrøder [200,201] de saltos simétricos levado ao limite da desordem extrema leva a curvas de condutividade AC universais, sendo que o expoente de ω , n , está relacionado com a dimensão fractal do meio. Mais ainda tendo em conta que se trata de um polímero condutor e o que foi dito no ponto 5.7.2 tudo parece indicar que a condutividade a altas frequências esteja relacionada com os saltos dos portadores de carga.

Desta forma, a análise dos dados experimentais de condutividade eléctrica deve ser efectuada tendo em conta os processos de condução essencialmente devidos à presença do polímero condutor POMA e aos processos de relaxação associados ao polielectrólito PSS e também à presença de moléculas de POMA que não se encontram no estado condutor. A razão para tal, deve-se ao facto de os filmes serem preparados a partir de soluções aquosas de POMA com pH = 3 bem como à presença dos contraíões e consequentemente somente parte das moléculas de POMA se encontra protonada. Assim o tratamento dos resultados experimentais da componente real da condutividade deverá considerar a contribuição duma lei de potências à qual deverá ser adicionada uma componente de relaxação, isto é

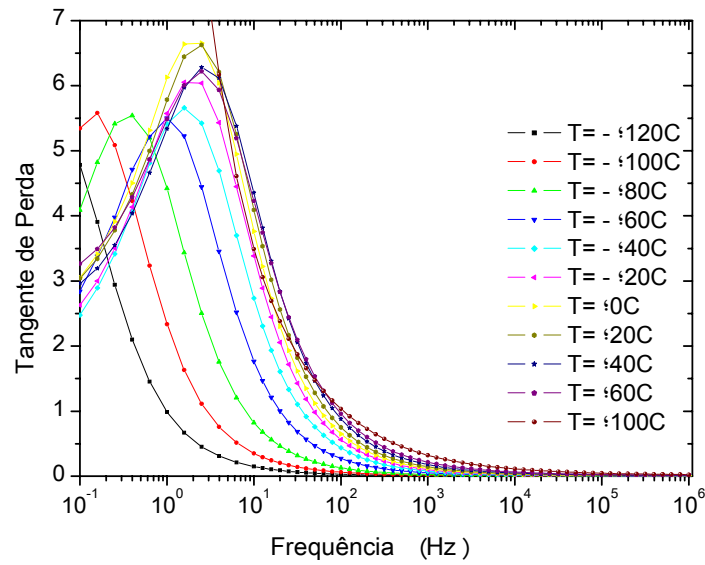
$$\sigma' = \sigma_0 \left(1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^n \right) + \omega_a \mathcal{E}_{relaxação}'' \quad (5.8)$$

Sendo σ_0 a componente DC da condutividade, ω a frequência, ω_c a frequência a partir da qual a componente real da condutividade começa a ser dependente da temperatura, n o expoente que pode assumir valores no intervalo entre 0 e 1, e

$\varepsilon''_{relaxação}$ a parte imaginária da permitividade eléctrica devida aos processos de relaxação. Como a condução devida às moléculas de POMA aparece a altas frequências e, os processos de relaxação são dominantes a baixas frequências, a equação (5.8) sugere que os parâmetros n e ω_c possam ser obtidos pelo ajuste aos dados experimentais da componente real da condutividade a altas frequências, enquanto que os parâmetros dos processos de relaxação possam ser obtidos a partir dos dados da componente imaginária da constante dieléctrica para frequências baixas. Contudo, os picos de relaxação aparecem a muito baixas frequências não sendo possível calculá-los a partir dos resultados obtidos. Um caminho alternativo para se obter os parâmetros de relaxação é a obtenção das curvas das tangentes de perdas. Na figura 5.40 **a)** e **b)** estão representadas as curvas obtidas para as amostras em estudo.



a)



b)

Figura 5.40 Curvas da tangente de perdas em função da frequência e a várias temperaturas de amostras de filmes (POMA/PSS)₂₀: **a)** com uma concentração de 0 M de NaCl e **b)** com concentração de 0,5 M de NaCl.

5.7.4.2 Análise da impedância nas baixas frequências

Analisando as curvas de tangente de perdas verifica-se que mostram picos bem definidos para os dois tipos de amostras, cujo posicionamento é dependente da temperatura. Os valores de frequência para os quais ocorrem os máximos de perdas dieléctricas são dependentes da temperatura seguindo uma lei de Arrhenius. Na tabela 5.8 encontram-se os valores calculados para as energias de activação, bem como a espessura por bicamada.

Tabela 5.8 Valores calculados de energia de activação e de espessura por bicamada para os dois tipos de amostras.

Amostra	Energia de activação (kJ/mol)	Espessura por bicamada (Å)
POMA/PSS (0M NaCl)	12,6±0,2	34
POMA/PSS (0,5M NaCl)	14,4±0,3	39

Os resultados de energia de activação listados na tabela 5.8 mostram que a orientação dipolar é mais fácil nas amostras que não foram preparadas com sal. Este resultado é explicado pelo facto da quantidade relativa de contraíões aumentar com a concentração de sal e destes contraíões se agregarem aos grupos iónicos, o que na presença de um maior número de contraíões maior é a dificuldade do dipolo, neste caso o grupo iónico, se orientar. Portanto, este resultado permite associar a relaxação dipolar encontrada com o grupo iónico do PSS.

A dependência com a temperatura da condutividade a baixas frequências, no presente caso a 0.1Hz, encontra-se representada na figura 5.41. Aqui verifica-se um comportamento semelhante ao obtido nas medidas de condutividade DC, figura 5.37. No entanto, este resultado não se adequa aos resultados de condutividade observados em polianilinas onde a baixas temperaturas ($T < 200$ K) seguem uma dependência com a temperatura característica de condução por *saltos* a uma dimensão de acordo com a equação de Mott e Davis (eq. 5.7). As tentativas de se

adaptar os resultados experimentais obtidos a esta equação usando-se $\gamma = 1/2$ mostraram-se logradas. Os melhores resultados obtidos encontram-se listados na tabela 5.9 e foram obtidos ajustando equações de Arrhenius às três regiões de condutividade que o gráfico da figura 5.41 sugere.

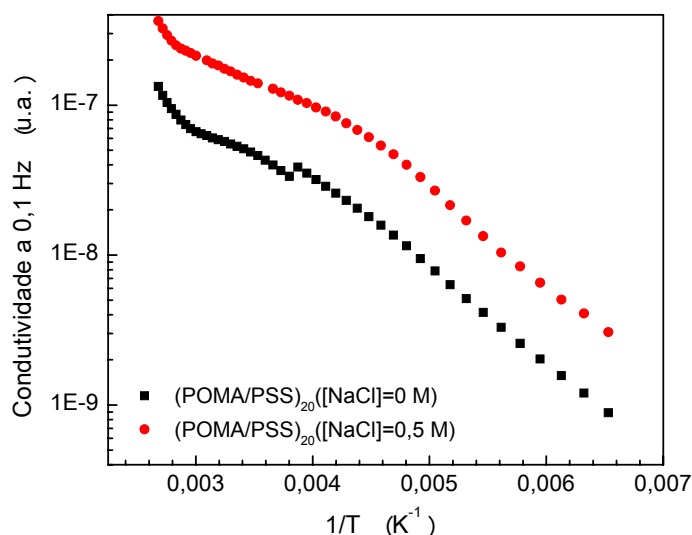


Figura 5.41 Condutividade em função da temperatura para baixas frequências (0,1 Hz).

Tabela 5.9 Valores calculados de energia de activação a partir dos dados de condutividade da figura 5.42 usando a equação de Arrhenius.

Intervalo de temperatura considerado	Energia activação $((POMA/PSS)_{20} [NaCl]=0M)$ (kJ/mol)	Energia activação $((POMA/PSS)_{20} [NaCl]=0.5M)$ (kJ/mol)
-120°C a -50°C	12,34±0,07	12,5±0,2
-45°C a 50°C	6,3±0,3	6,54±0,08
70°C a 100°C	20,9±1,2	18,7±1,6

Os valores de activação mostrados na tabela 5.9 sugerem que os processos de condutividade nos três intervalos de temperatura são semelhantes. No entanto, analisando gráfico e não tomando a linha de conta a incerteza associada à energia de activação do processo a mais altas temperaturas, a amostra preparada sem sal apresenta uma energia de activação maior o que poderá estar relacionado com a

menor concentração de contrações que também contribuem para o processo de condução por saltos.

5.7.4.3 Análise da impedância a frequências elevadas

Da análise dos gráficos das figuras 5.38 e 5.39, para temperaturas mais baixas verifica-se que as amostras apresentam *uma resposta dinâmica universal*. Os expoentes n foram determinados, para todas as temperaturas medidas, através do ajuste a ω^n dos dados experimentais da componente real da condutividade na região das frequências altas, das diferentes amostras. Os valores encontrados para n em função da temperatura encontram-se mostrados no gráfico da figura 5.42. Para estes filmes, o comportamento do expoente n é praticamente constante a temperaturas elevadas e aumenta a temperaturas mais baixas. Este comportamento é idêntico na cerâmica condutora ($\text{CeO}_2\text{:Gd}_2\text{O}_3$) e no vidro de silicato $(\text{Na/Cs})_2\text{O:3SiO}_2$ conforme observado por Lee e colaboradores [202], os quais interpretaram estes resultados à luz do modelo de Pollack e Pike [203], que considera o *salto da barreira de potencial* (CBH) pelos portadores de carga entre duas regiões, o expoente n pode ser representado pela expressão

$$n = 1 - \frac{6k_B T}{W_M - k_B T \ln \left(\frac{1}{\omega \tau_0} \right)} \quad (5.9)$$

Onde W_M é a energia de ligação, τ_0 é o tempo de relaxação que é da ordem do período vibracional do átomo, $\tau_0 \sim 10^{-13} \text{ s}$. Para valores mais elevados, n aproxima-se da unidade o que explica que n aumenta para temperaturas mais baixas. Este modelo foi também usado por Mohamed [204] no polímero poli(vinilalcool) modificado com MnSO_4 e determinado a uma energia de ligação de 1 - 2 eV. Este modelo foi aplicado aos resultados experimentais obtidos na região dos -120°C a -50°C e obtiveram-se valores de energia de ligação de 3,3 eV e 1,9 eV, respectivamente,

para os filmes de POMA/PSS sem e com sal. Estes valores indicam que a presença de contraíões facilita a condução.

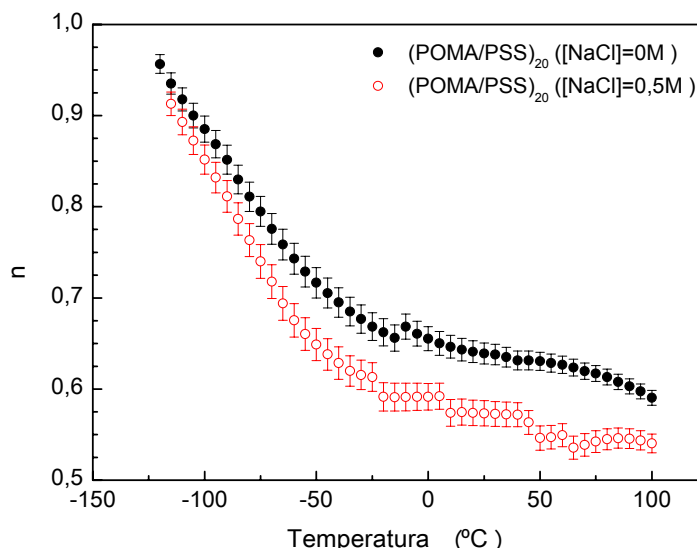


Figura 5.42 Dependência do expoente n , em função da temperatura, de filmes camada-sobre-camada, de $(\text{POMA/PSS})_{20}$ com e sem sal.

Deve-se ter também em conta que nos modelos de saltos de barreira de energia as partículas não interagem entre si e o transporte de carga pode ser bastante complexo uma vez que existe também uma pronunciada correlação com os efeitos causados pelo ambiente de desordem das moléculas [205-207]. A forte dispersão na condutividade pode ser causada por caminhos de difusão fractal [208] ou por efeitos de distribuição complexa de poços de potencial [209]. Sendo a medida de ordenamento e regularidade geralmente obtida da interpretação do valor da dimensão fractal $D_{fract.}$ [210], nas circunstâncias experimentais, a região livre de campo formada pela aplicação da diferença de potencial entre o electrólito e o eléctrodo resultam num comportamento predominantemente capacitivo da interface. Quando a corrente AC atravessa o percurso entre estes diferentes materiais, encontra, para além da capacidade da interface, a resistência ohmica do electrólito. Nestas condições, a impedância Z é proporcional a $(i\omega)^n$ em que $0 < n < 1$. Este expoente n pode ser relacionado com a rugosidade desta interface. Para valores próximos de 1, a interface pode dizer-se praticamente plana, pelo que,

electricamente, aproxima-se a um condensador ideal. Pelo contrário, se este valor tende para zero, a interface apresenta uma rugosidade significativa e, nesse caso, a impedância é dominada pela resistência do electrólito.

A dimensão fractal de uma interface irregular é definida por $D_{fract.} = 3-n$. Valores de $D_{fract.}$ próximos de 2, significam que a superfície é bastante regular e quase plana, enquanto que, se esse valor se aproxima de 3, a superfície apresentará uma rugosidade muito elevada. A dimensão fractal, pode ser vista como uma medida da desordem ou da rugosidade de uma dada interface.

No caso particular em estudo temperaturas altas, n toma valores de cerca de 0,65 e 0,55, respectivamente, para amostras de POMA/PSS sem e com sal, o que significa que a dimensão fractal destas amostras apresenta, respectivamente, os valores de 2,35 e 2,45. Estes valores indicam que as superfícies apresentam alguma regularidade ou pouca rugosidade. Em termos de modelo, pode referir-se que este valor corresponde a uma predominância espacial mais elevada de agregados bem ordenados, ainda que, estejam alguns agregados de ilhas irregulares e desordenadas.

5.8 Conclusões

Neste capítulo foi estudada a presença de contraíões em filmes automontados de POMA e influências nas suas propriedades. A presença de contraíões foi estudada fazendo variar a concentração de sal nas soluções de polielectrólito aniónico bem como variando o tipo de sal.

O crescimento de filmes de POMA/PSS foi caracterizado por espectroscopia de ultravioleta-visível de filmes com diferente número de bicamadas e fazendo variar a concentração de sal. Este resultado permitiu concluir que a quantidade adsorvida de POMA é dependente da concentração de sal da solução de PSS e que para concentrações de sal elevadas a quantidade adsorvida decresce, estando estes resultados de acordo com dados sobre outros polielectrólitos existentes na literatura e sendo explicados pelo facto de a presença de sal diminuir a rugosidade dos filmes.

A caracterização por XPS dos filmes de POMA/PSS preparados com diferentes concentrações de sal de NaCl e KCl permitiu mostrar que:

- a) a razão de percentagens atómicas de azoto e carbono que está relacionada com a quantidade de POMA adsorvida nos filmes, aumenta com a concentração de sal e depois decresce, estando este resultado de acordo com o observado por espectroscopia de ultravioleta-visível;
- b) A razão de percentagens atómicas de enxofre e carbono aumenta com a concentração de sal indicando que a quantidade de PSS adsorvido aumenta com a concentração de sal, facto que é justificado pelo enrolamento das cadeias de PSS pela presença de sal;
- c) A razão de percentagens atómicas de azoto e enxofre aumenta e depois decresce com a concentração de sal;
- d) Existe um decréscimo da razão de percentagens atómicas de oxigénio e carbono com a concentração de sal;
- e) A razão de percentagens atómicas de azoto ionizado e enxofre bem como a razão de percentagens atómicas de azoto ionizado e azoto decaim exponencialmente com a concentração de sal;
- f) As razões das percentagens atómicas de cloro e azoto ionizado e de catiões (sódio e sódio + potássio) e enxofre aumentam linearmente com a concentração de sal. No entanto, ao contrário dos filmes de PAH/PSS, os filmes de POMA apresentam contraíões na ausência de sal nas soluções de PSS.

A presença de moléculas de água foi avaliada a partir das bandas de absorção entre 3500 a 2800 cm^{-1} em filmes de POMA/PVS e POMA/PSS adsorvidos em substratos de fluoreto de cálcio. Uma vez que estes polielectrólitos não possuem grupos OH, esta banda correspondente à água só pode ser devida à presença de moléculas de água que se encontrem nos filmes. Este facto pode ainda ser mais reforçado porque os espectros foram obtidos em vácuo, o que exclui à partida a possibilidade da existência de moléculas de água livre nos filmes. A água encontra-se assim ligada fisicamente às moléculas dos polielectrólito. Os filmes de POMA foram também caracterizados por radiação sincrotrão de ultravioleta do vácuo, tendo-se atribuído às bandas de foto-absorção transições características do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$ dos polielectrólitos em causa. Deve-se, no entanto, aqui salientar que uma das

bandas de absorção nomeadamente centrada a cerca de 7,5 eV pode também associada a moléculas de água, o que está de acordo com os resultados de infravermelho. A presença de moléculas de água nos filmes de POMA foi confirmada pela razão de percentagem atómica de oxigénios não ligados ao enxofre e a percentagem atómica de grupos de enxofre e azoto ionizados que se mostrou ser linearmente decrescente com a concentração de sal.

Do ponto de vista de propriedades eléctricas dos filmes de POMA em função da quantidade de sal da solução de PSS, verificou-se que a condutividade DC de filmes preparados com sal a condutividade eléctrica é mais elevada em cerca de três ordens de grandeza, em comparação com a condutividade de filmes de preparados sem sal. Os espectros de impedância de filmes de POMA exibem um comportamento de sólidos desordenados e os contraíões contribuem para a relaxação dieléctrica observada tendo sido determinados os valores das energias de activação para orientação dos dipolos na presença de diferentes concentrações de contraíões, i.e. sem e com sal adicionado. A condutividade a baixas frequências indica três processos distintos de saltos nestas amostras, tendo sido calculadas as respectivas energias de activação. No entanto, os contraíões parecem intervir no processo que ocorre a mais altas temperaturas. Finalmente, a análise da região de frequências elevadas mostrou que os parâmetros da frequência são dependentes da temperatura e que para baixas temperaturas a condutividade ocorre por saltos sendo a barreira de energia maior no caso das amostras preparadas sem sal. Enquanto que a temperaturas mais altas os valores de n são praticamente constantes e dependem do número de contraíões sugerindo que as amostras tem dimensões fractais dependendo do número de contraíões.

CAPÍTULO 6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVA FUTURA

6.1 Conclusões

A presente dissertação teve como enfoque o estudo experimental da presença de contraíões em filmes automontados ou camada-sobre-camada e a sua contribuição para as propriedades destes filmes. Para tal foram caracterizados filmes de PAH/PSS e POMA/PSS, preparados a partir de soluções de polielectrólitos com diferentes forças iónicas. A presença, isto é, a quantidade relativa de contraíões nestes filmes, foi estudada por espectroscopia de fotoelectrões de raio X. Esta caracterização permitiu também obter informação acerca das percentagens atómicas dos elementos presentes nos filmes.

Durante o estudo de caracterização de filmes de PAH/PSS verificou-se que o método de preparação, nomeadamente, a solução de lavagem após a adsorção de cada camada de polielectrólito tem influência na quantidade de contraíões adsorvidos, sendo esta sempre dependente da força iónica da solução lavagem. Contudo na ausência de sal na solução de lavagem, verificou-se que o número relativo de contraíões está também dependente da força iónica das soluções de polielectrólito, aumentando este número à medida que a concentração de sal aumenta, até um valor constante. Nas amostras que apresentam maior quantidade de contraíões, foi verificado por medidas de raio X, que apresentam cristaltos de NaCl. Este resultado permitiu concluir que os contraíões se agrupam junto dos grupos iónicos formando regiões de redes iónicas onde moléculas de água poderão estar presentes, o que está de acordo com o modelo teórico de condensação de iões de Manning.

A caracterização por microscopia de força atómica da morfologia de filmes de PAH/PSS, preparados com diferentes concentrações de sal, mostrou que existe uma diminuição da rugosidade com o aumento da concentração de sal, o raio médio dos grãos aumenta e o número de grãos diminui quando os filmes são preparados com sal e lavados com água. Verificou-se ainda que nos filmes lavados com sal a rugosidade aumenta ligeiramente em comparação com os filmes preparados com sal

e lavados com água, em que o raio médio do grão decresce e o número de grãos aumenta, indicando que há coalescência das partículas ou estão associadas a uma interdifusão das cadeias poliméricas.

A secagem após a adsorção de cada camada de polielectrólito contribui para a decréscimo da quantidade relativa de contraíões nos filmes, tendo-se verificado que a quantidade de contraíões nos filmes que foram secos diminui de uma ordem de grandeza caso o filme seja seco à temperatura ambiente depois da adsorção de cada camada. Este comportamento foi atribuído à remoção da água durante o processo de secagem, processo que leva à formação de nanocristais de NaCl, que subsequentemente se dissolvem na solução de polielectrólito de carga oposta durante a adsorção da camada seguinte. No que diz respeito às amostras que não foram secas o aumento na concentração de sal conduz a uma diminuição no número de grupos ionizados de NH_3^+ , o que está em concordância com a teoria prevista por Muthukumar, para a condensação de contraíões em cadeias de polielectrólitos flexíveis. Assim, o grau de ionização mostrou-se ser dependente da quantidade de contraíões presentes nos filmes, preparados a partir das mesmas soluções dos polielectrólitos e, consequentemente, do mesmo pH. A presença de moléculas de água ligadas nos filmes, mostrou ser também influenciada pelo processo de secagem, tendo-se verificado pela análise dos espectros de XPS que estas se encontram agregadas no filme. A presença de moléculas de água em filmes finos de biomoléculas é de extrema relevância na produção de sistemas biomiméticos funcionais uma vez que as moléculas de água contribuem para a manutenção das actividades biológicas das moléculas.

Foi também analisada a presença de contraíões em filmes automontados de POMA e caracterizada a sua influência nas propriedades eléctricas destes filmes.

Durante este trabalho verificou-se experimentalmente que não se consegue produzir filmes automontados a partir de soluções de POMA com sal incorporado. Assim a presença de contraíões foi estudada fazendo variar a concentração de sal nas soluções de polielectrólito aniónico bem como variando o tipo de sal.

O estudo do crescimento de filmes de POMA/PSS em função do número de bicamadas para diferentes concentrações de sal mostrou que a quantidade adsorvida de POMA é dependente da concentração de sal da solução de PSS e que

para concentrações de sal elevadas a quantidade de POMA adsorvida decresce, estando estes resultados de acordo com dados sobre outros polielectrólitos existentes na literatura e sendo explicados pelo facto de a presença de sal diminuir a rugosidade dos filmes.

A caracterização por XPS dos filmes de POMA/PSS preparados com diferentes concentrações de sal de NaCl e KCl mostrou que a percentagem relativa de contraíões aumenta linearmente com a concentração de sal. No entanto, ao contrário dos filmes de PAH/PSS, os filmes de POMA apresentam contraíões na ausência de sal nas soluções de PSS. Também neste caso se verificou que a presença de contraíões nos filmes leva a um decréscimo do grau de ionização, o que valida a teoria de Muthukumar mais uma vez.

A presença de moléculas de água nestes filmes foi também caracterizada tanto por medidas espectrofotométricas como por XPS. A presença de moléculas de água nos filmes de POMA foi confirmada pela razão de percentagem atómica de oxigénios não ligados ao enxofre e a percentagem atómica de grupos de enxofre e azoto ionizados que se mostrou ser linearmente decrescente com a concentração de sal. Este resultado foi de extrema importância porque mostrou que se pode controlar a quantidade de moléculas de água a partir da força iónica das soluções de preparação dos filmes. Mais ainda os filmes de POMA apresentam mais moléculas de água por grupo iónico o que pode estar relacionado por uma maior afinidade das moléculas de POMA ou pela maior distância de grupos iónicos comparativamente com os polielectrólitos PAH e PSS. Este assunto precisa de ser estudado com maior detalhe no futuro.

Finalmente, a análise das propriedades eléctricas mostrou que a condutividade dos filmes de POMA é dependente da quantidade de sal da solução de PSS. Esta condutividade está dependente do grau de ionização da POMA. O aumento do grau de ionização aumenta a condutividade electrónica das cadeias. No entanto, a presença de contraíões diminui o grau de ionização o que fará diminuir a condutividade ao longo das cadeias de POMA. Neste trabalho verificou-se que nestas amostras de POMA a condutividade entre cadeias se dá por saltos, havendo três processos distintos de saltos nestas amostras. Os contraíões parecem intervir no processo que ocorre a mais altas temperaturas. A presença de contraíões nestes

filmes contribuem para diferentes comportamentos de relaxação dieléctrica, tendo sido determinados valores mais elevados de energias de activação para orientação dos dipolos para amostras com maior número de contraíões. Os espectros de impedância de filmes de POMA indicam que estes filmes exibem um comportamento de sólidos desordenados e a condutividade real a altas frequências aumenta proporcionalmente a ω^n , sendo que n é dependente da temperatura, tomando valores próximos de 1 para temperaturas baixas e decrescendo com a temperatura para um valor constante. Este comportamento indica que a baixas temperaturas a condutividade ocorre por saltos sendo a barreira de energia maior no caso das amostras preparadas sem sal, i.e., com uma menor quantidade de contraíões. A temperatura mais elevadas os valores de n são praticamente constantes e dependem do número de contraíões, sugerindo que as amostras apresentam dimensões fractais que dependem do número de contraíões.

6.2 Perspectivas futuras

De acordo com o trabalho desenvolvido nesta dissertação, e tendo em conta a estratégia científica do grupo onde o trabalho foi realizado, são seguidamente apontados vários tópicos, que poderão constituir hipóteses de trabalho a realizar futuramente.

- Compreender a razão pela qual o tipo de polielectrólito influencia o número de moléculas de água agregadas ao grupo iónico.
- Controlar em filmes LbL de moléculas biológicas, a quantidade de moléculas de água com vista a manter as funções biológicas daquelas moléculas.
- Substituição do ião sódio (monovalente) pelo ião cálcio (divalente), com vista ao esclarecimento dos efeitos de transporte nas membranas inter-celulares.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Films, Langmuir-Blodgett to self assembly, 1ª ed., Boston, Academic Press, 440 p, 1991.
- [2] L.H.C. Mattoso, M. Ferreira, O.N. Oliveira Jr, Conjugated Polymers for Langmuir-Blodgett Films Fabrication, In: J.C. Salamone, the Polymeric Materials Enciclopédia, Boca Raton, CRC Press Inc., v.2, p1432-1439, 1996.
- [3] I. Langmuir, J. Am. Chem., 39, 1848, 1917.
- [4] K. Blodgett, J. Am. Chem. Soc., 57, 1007, 1935.
- [5] L.G. Paterno, L.H.C. Mattoso, O.N. Oliveira Jr, Quim. Nova, vol. 24, nº 2, 228-235, 2001.
- [6] R. Maoz, L. Netzer, J. Gun, J.Sagiv, J. Chim. Phys., 83, 1059, 1988.
- [7] G. Decher, J.D. Hong, J. Schmitt, Thin Solid Films, 210/211, 831-835, 1992.
- [8] Y. Lvov, H. Haas, G. Decher, H. Möhwald, J. Phys. Chem., 97, 12835, 1993.
- [9] Y. Lvov, H. Haas, G. Decher, H. Möhwald, Langmuir, 9, 481, 1993.
- [10] G. Decher, Science, 277 (5330), 1232-1237, 1997.
- [11] O.N. Oliveira Jr, M. Raposo, A. Dhanabalan, In Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, H.S. Nalwa, Ed., Academic Press, New York, Vol.4, p 1, 2001.
- [12] O.N. Oliveira Jr, J.-A. He, V. Zucolotto, S. Balasubramanian, L. Li, H.S. Nalwa, J. Kumar, S.K. Tripathy, In Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications, S.K.

Tripathy, J. Kumar, H.S. Nalwa, Eds. American Scientific Publishers, Vol.1, 1-63, 2002.

[13] P.A. Ribeiro, D.T. Balogh, J.L.C. Fonseca, J.A. Giacometti, *Macromolecules*, 37 (7), 2618-2624, 2004.

[14] A.Riul, D.S.dos Santos, K. Wohnrath, R.Di Tommazo, A.C.P.L.F. Carvalho, F.J. Fonseca, O.N. Oliveira Jr, D.M. Taylor, L.H.C. Mattoso, *Langmuir*, 18, 239-245, 2002.

[15] A. Riul, A.M.G. Soto, S.V. Mello, S. Bone, D.M. Taylor, L.H.C. Mattoso, *Synthetic, Metals*, 132, 109-116, 2003.

[16] N.G. Hoogeveen, M.A. Cohen Stuart, G.J. Fleer, M.R. Böhmer, *Langmuir*, 12, 3675-3681, 1996.

[17] G. Decher, Y. Lvov, J. Schmitt, *Thin Solid Films*, 244, 772, 1994.

[18] M. Ferreira, J.H. Cheung, M.F. Rubner, *Thin Solid Films*, 244, 806, 1994.

[19] J. H. Cheung, A.C. Fou, M.F. Rubner, *Thin Solid Films*, 244, 985, 1994.

[20] M. Ferreira, M.F. Rubner, *Macromolecules*, 28, 7107, 1995.

[21] A.C. Fou, M.F. Rubner, *Macromolecules*, 28, 7115, 1995.

[22] L.H.C. Mattoso, V. Zucolloto, L.G. Paterno, R.van Griethuijsen, M. Ferreira, S.P. Campana, O.N. Oliveira Jr, *Synth. Met.*, 71, 2037, 1995.

[23] L.H.C. Mattoso, L.G. Paterno, S.P. Campana, O.N. Oliveira Jr, *Synth. Met.*, 84, 123, 1997.

[24] W.B. Stockton, M.F. Rubner, *Macromolecules*, 30, 2717, 1997.

- [25] M. Raposo, R.S. Fontes, L.H.C. Mattoso, O.N. Oliveira Jr, *Macromolecules*, 30, 6095, 1997.
- [26] A.C. Fou, O. Onitsuka, M. Ferreira, M.F. Rubner, B.R. Hsieh, *J. Appl. Phys.*, 79(10), 7501, 1996.
- [27] O. Onitsuka, A.C. Fou, M. Ferreira, B.R. Hsieh, M.F. Rubner, *J. Appl. Phys.*, 80(7), 4067, 1996.
- [28] J. H. Cheung, W.B. Stockton, M.F. Rubner, *Macromolecules*, 30, 2712, 1997.
- [29] K. Ariga, Y. Lvov, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 2224, 1997.
- [30] Y. Lvov, S. Yamada, T. Kunitake, *Thin Solid Films*, 300, 107, 1997.
- [31] J.A. He, L. Samuelson, L. Li, J. Kumar, S.K. Tripathy, *Langmuir*, 14, 1647, 1998.
- [32] A. Laschewsky, E. Wischerhoff, M. Kauranen, A. Persoons, *Macromolecules*, 30, 8304, 1997.
- [33] Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6117, 1995.
- [34] Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake, *Thin Solid Films*, 284, 797, 1996.
- [35] M. Onda, Y. Lvov, K. Ariga, T. Kunitake, *Japanese Journal Appl. Phys. Part 2-Letters*, 36, L1608-L1611, 1997.
- [36] C.E. Borato, P.S.P. Herrmann, L.A. Colnago, O.N. Oliveira Jr, L.H.C. Mattoso, *Braz. J. Chem. Eng.*, 14, 367, 1997.
- [37] Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake, *Langmuir*, 12, 3038, 1996.

- [38] Y. Lvov, K. Ariga, M. Onda, I. Ichinose, T. Kunitake, *Langmuir*, 13, 6195, 1997.
- [39] J.M.C. Lourenço, P.A. Ribeiro, A.M. Botelho do Rego, F.M. Braz Fernandes, A.M.C. Moutinho, M. Raposo, *Langmuir*, 20, 8103-8109, 2004.
- [40] G. Ladam, P. Schaad, J.C. Voegel, P. Schaaf, P. Decher, F. Cuisinier, *Langmuir*, 16, 1249-1255, 2000.
- [41] H. Shirakawa, *Synth. Met.*, 125, 3, 2002.
- [42] A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 125, 11, 2002.
- [43] A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 125, 23, 2002.
- [44] L.H.C. Matoso, *Química Nova*, 19, 388-399, 1996.
- [45] J.L. Rover, G. Oliveira, L. Kubota, *Química Nova*, v.20, n.54, p.519-527, 1997.
- [46] N. C. Souza, J. R. Silva, M. A. Pereira-da-Silva, M. Raposo, R.M. Faria, J.A. Giacometti, O.N. Oliveira Jr, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 4(5), 548-552, 2004.
- [47] M. Muthukumar, *Journal of Chemical Physics* 120, 9343-9350, 2004.
- [48] P. Debye, *Polar Molecules*, the Chemical Catalog Company, N.Y., 1929.
- [49] S. Havriliak, S. Negami, *Polymer*, 8, 161-210, 1967.
- [50] A.K. Jonsher, *Nature*, 267, 673-679, 1977.
- [51] V. Raicu, *Physical Review E*, 60 (4), 4677-4680, 1999.

- [52] R.F. Bianchi, G.F. Leal Ferreira, C.M. Lepienski, R.M. Faria, *Synthetic Metals*, 101, 780-781, 1999.
- [53] G.M. Whitesides, *Sci.Amer.*, 146, 1995.
- [54] G. Decher, J.D. Hong, *Makromol.Chem.Macromol.Symp.*, 46, 321, 1991.
- [55] G. Decher, J.D. Hong, *Ber.Bunsen-Ges.Phys.Chem.*, 95, 1430, 1991.
- [56] R. Iler, *J.Colloid Interface Sci.*, 21, 569, 1966.
- [57] M. Raposo, R.S. Pontes, L.H.C. Mattoso, O.N. Oliveira Jr, *Macromolecules*, 30, 6095, 1997.
- [58] M. Raposo, O.N. Oliveira Jr, *Brazilian Journal of Physics*, 28(4), 2, 1998.
- [59] R.S. Pontes, M. Raposo, C.S. Camilo, A. Dhanabalan, O.N. Oliveira Jr, *Phy.Status Solidi A*, 173, 41, 1999.
- [60] M. Raposo, O.N. Oliveira Jr, *Langmuir*, 16(6), 2839, 2000.
- [61] N.A. Kotov, *Nanostructured Materials*, 12, 789, 1999.
- [62] S.Y. Park, C.J. Barrett, M.F. Rubner, A.M. Mayes, *Macromolecules*, 15, 3384, 2001.
- [63] J. Anzai, Y. Kobayashi, N. Nakamura, M. Nishimura, T. Hoshi, *Langmuir*, 15, 221, 1999.
- [64] V. Izumrudov, S.A. Sukhishvili, *Langmuir*, 19, 5188, 2003.
- [65] M. Raposo, O.N. Oliveira Jr, *Langmuir*, 18(18), 6866, 2002.

-
- [66] K. Lowack, C.A. Helm, *Macromolecules*, 31, 823, 1998.
- [67] R.S. Pontes, M. Raposo, C.S. Camilo, A. Dhanabalan, M. Ferreira, O.N. Oliveira Jr, *Phys.Stat.Sol. A*, 173, 41, 1999.
- [68] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 18, 285, 1987.
- [69] A.J. Epstein, A.G. Macdiarmid, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.*, 160, 165, 1988.
- [70] W. Zheng, M. Angelopoulos, A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, *Macromolecules*, 30, 2953, 1997.
- [71] N.C. Souza, J.R. Silva, C.A. Rodrigues, L.da Costa, J.A. Giacometti, O.N. Oliveira Jr, *Thin Solid Films*, 428, 232, 2003.
- [72] M. Raposo, O. N. Oliveira Jr, *Langmuir*, 16(6), 2839, 2000.
- [73] S.T. Dubas, J.B. Schlenoff, *Langmuir*, 17, 7725, 2001.
- [74] A. Fery, B. Scholer, T. Cassagneau, F. Caruso, *Langmuir*, 17, 3779, 2001.
- [75] R.A. McAloney, V. Dudnik, M. Cynthia Goh, *Langmuir*, 19, 3947, 2003.
- [76] L.G. Paterno, L.H.C. Mattoso, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1309, 2002.
- [77] J. Schmitt, T. Grunewald, G. Decher, P.S. Pershan, K. Kjaer, M. Losche, *Macromolecules*, 26, 7058, 1993.
- [78] A. Fery, B. Scholer, T. Cassagneau, F. Caruso, *Langmuir*, 17, 3779, 2001.

-
- [79] D. Laurent, J.B. Schlenoff, *Langmuir*, 13, 1552, 1997.
- [80] G.B. Sukhorukov, J. Schmitt, G. Decher; *Ber.Bunsen-Ges. Phys.Chem*, 100, 948, 1996.
- [81] H. Riegler, F. Essler, *Langmuir*, 18, 6694, 2002.
- [82] Dirk Stigter, *Biophysical Journal*, 69, 380-388, 1995.
- [83] G.S. Manning, *The Journal of Chemicals Physics*, 51, 3, 924-933, 1969.
- [84] G.S. Manning, *The Journal of Chemicals Physics*, 51, 3, 934-938, 1969.
- [85] G.S. Manning, *Biophysical Chemistry*, 7, 95-102, 1977.
- [86] R. Fowler, E.A. Guggenheim, *Statiscal Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1960.
- [87] M.Stevens, K. Kremer, *Phys. Ver. Lett*, 1993, 71, 2228; *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, 1669; *J. Phys. II*, 6, 1607, 1996.
- [88] R. G. Winkler, M. Gold, P. Reineker, *Phys. Rev. Lett.*, 80, 3731, 1998.
- [89] U. Micka, K. Kremer, *Europhys. Lett.*, 49, 189, 2000.
- [90] S. Liu, M. Muthukumar, *J. Chem. Phys.*, 126, 9975, 2002.
- [91] S. Liu, K. Ghosh, M. Muthukumar, *J. Chem. Phys.*, 19, 1813, 2003.
- [92] I.M. Withers, A.V. Dobrynin, M.L. Berkowitz, M. Rubinstein, *J. Chem. Phys.*, 118, 4721, 2003.

-
- [93] Q. Liao, A.V. Dobrynin, M. Rubinstein, *Macromolecules*, 36, 3399, 2003.
- [94] M. Muthukumar, *J. Chem. Phys.*, 86, 7230, 1987.
- [95] Aldrich, *Catalog Handbook of Fine Chemicals*, p.1244, 1996-1997.
- [96] L.H.C. Mattoso, Tese de Doutorado, Universidade Federal São Carlos, São Carlos, 1992.
- [97] L.H.C. Mattoso, L.O.S. Bulhões, *Synt. Met.*, 52, 171, 1992.
- [98] L.H.C. Mattoso, R.M. Faria, L.O.S. Bulhões, A.G. Macdiarmid, *J. of Polymer Science: Part A; Ploymer Chemistry*, 32, 2147, 1994.
- [99] M. Raposo, Tese de Doutramento, Instituto de Física de São Carlos, USP, 1999.
- [100] Y. Wei, W.W. Focke, G.E. Wnek, A. Ray, A.G. MacDiarmid, *J.Phys.Chem.*, 93, 495.1989.
- [101] J.G. Masters, Y. Sun, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synt.Met.*, 41-43, 715, 1991.
- [102] L.H.C. Mattoso, R.M. Faria, L.O.S. Bulhões, A.G. MacDiarmid, *J. of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 32, 2147, 1994.
- [103] S. Stafstrom, J.L. Brédas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, *Phys.Rev.Letters*, 59 (13), 1464, 1987.
- [104] R.P. Bauman, "Absorption Spectroscopy", Wiley, New York, 1962.

- [105] J.E. Albuquerque, Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, USP, 1996.
- [106] A.K. Gerhard, "Semiconducting and Conducting polymers with aromatic and heteroaromatic units", em "Handbook of Conducting Polymers", T.A. Skothein, New York, v.1, capítulo 1, 351-399, 1986.
- [107] J.E. Frommer, R.R. Chance, "Electrically conductive polymer", em "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", F.H. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberg, G. Menges, John Wiley & Sons, New York, v.5, 462-507, 1986.
- [108] J.E. Albuquerque, L.H.C. Mattoso, R.M. Faria, J.G. Masters, A.G. MacDiarmid, Syntetic Metals, Ohio, 146, 120, 2004.
- [109] R. Pauliukaite, C.M. Brett, A.P. Monkman, Electrochimica Acta, 50, 159-167, 2004.
- [110] R.K. Nagarale, G.S. Gohil, K. Vinod Shahi, G.S. Trivedi, R. Rangarajan, Journal of Colloid and Interface Science, Chicago, 277, 162-171, 2004.
- [111] R. Faez, C. Reis, P. Scandiucci, O. Kosima, G. Ruggeri, M. Paoli, Química Nova, S. Paulo, 11, 13-18, 2000.
- [112] E.M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, Synth.Met., 36, 139, 1990.
- [113] J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, Synth.Met., 13, 193, 1986.
- [114] H.H.S. Javadi, M. Angelopoulos, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Synth.Met., 26, 1, 1998.
- [115] M. Angelopoulos, A. Ray, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Synth.Met., 21, 21, 1987.

[116] B.Z. Lubentsov, O.N. Timofeeva, M.L. Khidekel, *Synth.Met.*, 45, 235, 1991.

[117] E.S. Matveeva, R.Díaz Calleja, V.P. Parkhutik, *Synth.Met.*, 72, 105, 1995.

[118] P.K. Kahol, A.J. Dyakonov, B.J. Maccormick, *Synth.Met.*, 89, 17, 1997.

[119] R.C. Gaussian 03, M.J. Frisch; G.W. Trucks, H.B. Schlegel; G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr, T. Vreven, K.N. Kudin; J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[120] Y. Lvov, G. Decher, H. Möhwald, *Langmuir*, 9, 481, 1993.

[121] Consultado em www.tut.fi, 2008.

[122] Kratos Analytical, XSAM800, Operators Handbook, Basic Instrument, vol. 1.

[123] G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers*, Wiley, England, 1992.

[124] Consultado em www.isa.au.dk, 2008.

-
- [125] P.Limão-Vieira, Tese de Doutorado, Universidade de Londres, 2003.
- [126] K. Watanabe, *Adv.Geophysics*, 5, 153, 1958.
- [127] A.C. Vandaele, P.C. Simon, J.M. Guilmot, M. Carleer, R. Colin, *J.Geo.Res.*, 99, 25599, 1994.
- [128] D.E. Freeman, K. Yoshino, J.R. Esmond, W.H. Parkinson, *Planet.Space Sci.*, 32, 1125, 1984.
- [129] C.A.Nunes de Carvalho, Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 1996.
- [130] M.Dionísio, N.M. Alves, J.F. Mano, *Polymer*, 40, 2675-2679, 1999.
- [131] <http://www.farmfak.uu.se/farm/farmfyskem-web/instrumentation/afm.shtml>
- [132] Ph. Lavalley, C. Gergely, F.J.G. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf, J.C. Voegel, C.Picart, *Macromolecules*, 35, 4458-4465, 2002.
- [133] Eric Hubsch, Vicent Ball, Bernard Senger, G. Decher, J.C. Voegel, P. Schaaf, *Langmuir*, 20, 1980-1985, 2004.
- [134] A. Baba, F. Kaneko, R.C. Advincula, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173, 39-49, 2000.
- [135] J. Choi. M.F. Rubner, *Macromolecules*, 38, 116-124, 2005.
- [136] S. Jayant, G.K. Prasad, B. Sreedhar, Radhakrishnan, T.P. *Polymer*, 44, 7265, 2003.

- [137] Q. Ferreira, P.J. Gomes, Y. Nunes, M.J.P. Maneira, P.A. Ribeiro, M. Raposo, "Atomic Force Microscope Characterization of PAH/PAZO Multilayers", *Microelectronics Engineering*, 84, 506-511, 2007.
- [138] M. Raposo, Q.Ferreira, P.A. Ribeiro, "A Guide for Atomic Force Microscopy Analysis of Soft- Condensed Matter", *Current Issues on Multidisciplinary Microscopy Research and Education*, Formatex Microscopy Book series nº 3, Editado por A. Mendez-Vilas e Labajos-Broncano, 758-769, 2007.
- [139] H.G.M.van de Steeg, M.A. Cohen-Stuart, A. de Keizer, B.H. Bijsterbosch, *Langmuir*, 8, 2538, 1992.
- [140] N.G. Hoogeveen, M.A. Cohen-Stuart, G.J. Fleer, *J.Colloid Interface Sci.*, 182, 133, 1996.
- [141] G. Manning, *The Journal of Chem. Physics*, 51, 924-933, 1969.
- [142] M. Deserno, C. Holm, S. May, *Macromolecules*, 33, 199, 2000.
- [143] P. Sens, J.F. Joanny, *Phys.Rev.Lett.*, 84(21), 4862, 2000.
- [144] The Bjerrum length is given by $\ell_b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T}$, onde e é a carga eléctrica, ϵ é a constante dieléctrica do meio aquoso e $k_B T$ é a energia térmica.
- [145] B. Schoeler, G. Kumaraswamy, F. Caruso, *Macromolecules*, 35, 889, 2002.
- [146] R. Steitz, V. Leiner, R. Siebrecht, R.von Klitzing, *Colloids Surf.A*, 16, 63, 2000.
- [147] M. Raposo, O.N. Oliveira Jr, *Langmuir*, 18(18) 6866, 2002.

- [148] M. McCormick, R.N. Smith, L. Reven, H.W. Spiess, *Macromolecules*, 36, 3616, 2003.
- [149] J.M.C. Lourenço, P.A. Ribeiro, A.M. Botelho do Rego, M. Raposo, *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, 26-33, 2007.
- [150] J.F. O'Hanlon, *A user's guide to vacuum technology*, 2nd edition, New York, Wiley, p.69, 1989.
- [151] G. Beamson, D. Briggs, *High resolution XPS of organic polymers. The scienta ESCA300 database*, New York, Wiley, 1992.
- [152] J. Russat, *J. Surf. Interface Anal.* 11, 414, 1988.
- [153] A.M. Botelho do Rego, L. Penedo Pereira, M.J. Reis, A.S. Oliveira, L.F. Vieira Ferreira, *Langmuir* 13, 6787-6794, 1997.
- [154] K. Winer, C.A. Colmenares, R.L. Smith, F. Wooten, *Surf. Sci.*, 183, 67, 1987.
- [155] M. Raposo, O.N. Oliveira Jr, *Brazilian Journal of Physics*, 28(4), 392-404, 1998.
- [156] Y. Lvov, K. Ariga, M. Onda, I. Ichinose, Kunitake, *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 146, 337-346, 1999.
- [157] N.C. de Souza, J.R. Silva, R. Di Thommazo, M. Raposo, D.T. Balogh, J.A. Giacometti, O.N. Oliveira Jr, *Journal of Physical Chemistry*, 108, 13599-13606, 2004.
- [158] P.A. Ribeiro, R. Steiz, I. Estrela-Lopis, H. Haas, N.C. Souza, O.N. Oliveira Jr, M. Raposo, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6, 1396-1404, 2006.
- [159] Q. Ferreira, P.J. Gomes, M.J.P. Maneira, P.A. Ribeiro, M. Raposo, *Sensors e Actuators B*, 126, 311-317, 2007.

-
- [160] Q. Ferreira, P.A. Ribeiro, M. Raposo, manuscrito em preparação.
- [161] Y.C. Jung, B. Bhushan, *Nanotechnology*, 17, 4970-4980, 2006.
- [162] A.I. Petrov, A.A. Antipov, G.B. Sukhorukov, *Macromolecules*, 36, 10076-10086, 2003.
- [163] Y. Yoshikawa, H. Matsuoka, N. Ise, *Br. Polym. J.*, 18, 242-246, 1986.
- [164] H. Ochiai, Y. Anabuki, O. Kojima, K. Tominaga, I. Murakami, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 28, 233-240, 1990.
- [165] J. Suh, H.J. Paik, B.K. Hwang, *Bioorg. Chem.*, 22, 318-327, 1994.
- [166] M.M. Fang, C.H. Kim, G.B. Saupe, H.N. Kim, C.C. Waraksa, T. Miwa, A. Fujishima, T.E. Mallouk, *Chem. Mater.*, 11, 1526-1532, 1999.
- [167] N.G. Hoogeveen, M.A.Cohen Stuart, G.F. Fleer, M.R. Böhmer, *Langmuir*, 12, 3675-3681, 1996.
- [168] B. Schoeler, G. Kumaraswamy, F. Caruso, *Macromolecules*, 35, 889-897, 2002.
- [169] M.A.Cohen Stuart, *Adv. Colloid Interface Science*, 34, 477-535, 1991.
- [170] G. Durand et al, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 76, 278-282, 1988.
- [171] G. Durand et al, *J. Colloid Interface Sci.*, 119, 474-480, 1987.
- [172] T.K. Wang et al, *J. Colloid Interf. Sci.*, 121, 32-41, 1988.
- [173] R. Davies et al, *J. Colloid Interface Sci.*, 129, 145-152, 1989.

-
- [174] M. Raposo, O.N. Oliveira Jr, Langmuir, 18, 6866-6874, 2002.
- [175] R. Mota, R. Parafita, M.J.P. Maneira, N.J. Mason, G. Garcia, P.A. Ribeiro, M. Raposo, P. Limão-Vieira, Radiation Protection Dosimetry, 122, 66-71, 2006.
- [176] M.K. Ram, S. Carrara, S. Padden, E. Maccioni, C. Nicolini, Langmuir, 13, 2760, 1997.
- [177] R.M. Silverstein, G. Clayton Bassler, Terence C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1991.
- [178] M. J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, A. Giuliani, M.P. Ska, F. Motte-Tollet, I.C. Walker, N.J. Mason, J.M. Gingell, N.C. Jones, Journal of Chemical Physics, 116, 21, 2002.
- [179] Anders Osted, Jacob Kongsted, Ove Christiansen, J. Phys. Chem. A, 109, 1430-1440, 2005.
- [180] E.A. Drage, P. Cahillane, S.V. Hoffmann, N. Mason, P. Limão-Vieira, Chemical Physics, 331, 447-452, 2007.
- [181] R. Mota, R. Parafita, A. Giuliani, M.J. Hubin-Franskin, J.M.C. Lourenço, G. Garcia, S.V. Hoffmann, N.J. Mason, P.A. Ribeiro, M. Raposo, P. Limão-Vieira, Chemical Physics Letters, 416, 152-159, 2005.
- [182] A. Bolvinos, P. Tsekeris, J. Philis, E. Santos, G. Andritsopoulos, Journal of Molecular Spectroscopy, 103, 240-256, 1984.
- [183] I. Borges Jr, A.J.C. Varandas, A.B. Rocha, C.E. Bielschowsky, Journal of Molecular Structure (Theochem), 621, 99-105, 2003.

- [184] Tarek Farhat, Ghada Yassin, Stephan T. Dubas, Joseph Schlenoff, Langmuir, 15, 6621-6623, 1999.
- [185] P.W. Anderson, Phys. Rev. 109, 1492, 1958.
- [186] N.F. Mott, J. Non-Cryst. Solids, 1,1, 1968.
- [187] G. Deutscher, Y.E. Levy, B. Souillard, EuroPhys. Lett., 4, 577, 1987.
- [188] D. Putten, J.T. Moonen, H.B. Brom, J.C.M. Brokken-Zijp, M.A.J. Michels, Phys. Rev. Lett. 69, 494, 1992.
- [189] H. Aoki, Journal of Physics.C, Solid State Physics, 16, L205-L208, 1983.
- [190] H. Aoki, Phys. Rev. B, 33, 7310, 1986.
- [191] M. Schreiber, Phys. Rev. B, 31, 6146, 1985.
- [192] C.O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, Y. Cao, A.J. Heeger, Synthetic Metals, 69, 255-258, 1995.
- [193] J.S. Nogueira, L.H.C. Mattoso, C.M. Lepienski, R.M. Faria, Synthetic Metals, 69, 259-260, 1995.
- [194] A.K. Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea Dielectrics, London, 1983.
- [195] J.P. Yang, P. Rannou, J. Planès, A. Pron, M. Nechtschein, Synthetic Metals, 93, 169-173, 1998.
- [196] R.F. Bianchi, G.F. Leal Ferreira, C.M. Lepienski, R.M. Faria, Synthetic Metals, 101, 780-781, 1999.

-
- [197] J.C. Dyre, T.B. Schoder, Rev. Mod. Phys., 72(3), 873-892, 2000.
- [198] A.K. Jonscher, Nature, 267, 5613, 673-679, 1977.
- [199] J.Ross Macdonald, Solid State Ionics, 133, 79-97, 2000.
- [200] T.B. Schrøder, J.C. Dyre, Physical Review Letters, 84, 310-313, 2000.
- [201] J.C. Dyre, T.B. Schrøder, Reviews of Modern Physics, 72(3), 873-892, 2000.
- [202] W.K. Lee, J.F. Liu, A.S. Nowick, Phys.Rev.Lett., 67(12), 1557-1561, 1991.
- [203] M. Pollack, G.E. Pike, Phys.Rev.Lett.,28(22), 1449-1451, 1972.
- [204] R.I. Mohamed, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 61, 1357-1361, 2000.
- [205] K.L. Ngai, Comments on Solid State Phys.9, 127-141,1979.
- [206] K. Funkel, I. Riess, Z.Phys.Chem. New Folge, 140, 217, 1984.
- [207] S.R. Elliot, A.P. Owens, Phys. Rev.B, 65, 153, 1992.
- [208] G.A. Niklasson, J. Appl. Phys., 62, R1, 1987.
- [209] J.C. Dyre, Phys. Vers.B, 48, 12511, 1993.
- [210] V. Mehrotra, E.P. Giannelis, J. Appl. Phys. 72 (3), 1039-1048, 1992.